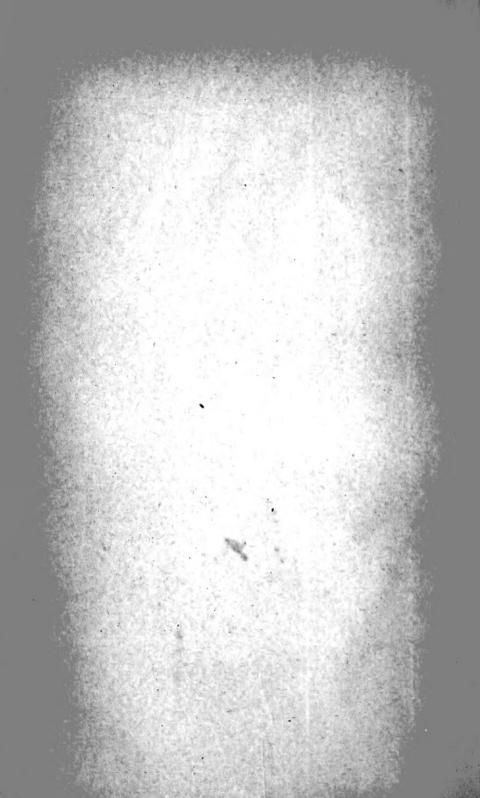




CONSERVATOIRE :

DUPLICATA DE HA BIBLIOTARQUE DU CONSERVATCIRE BOTANIQUE DE GENEV VENDU EN 1922



## ARCHIVES

DES

# SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES



DU CONSERVATCITE BOTANIQUE DE GLADVE VENDU EN 1922

## GENÈVE — SOCIÉTÉ GÉNÉRALE D'IMPRIMERIE

Rue de la Pélisserie, 18

## BIBLIOTHÈQUE UNIVERSELLE

# **ARCHIVES**

DES

# SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

#### CENT DIX-HUITIÈME ANNÉE

QUATRIÈME PÉRIODE

TOME TRENTE-SIXIÈME

1.1% CagY REW YORK MITANICAL GARDEN



GENÈVE

BUREAU DES ARCHIVES, RUE DE LA PÉLISSERIE, 48

PARIS H LE SOUDIER LONDRES

NEW-YORK

174-176, Boul. St-Germain

DULAU & C° G. E. STECHERT & C° 37, Soho Square 151-155, W25th Street

Dépôt pour l'ALLEMAGNE, GEORG & Cie, A BALE

1913

THE BOTANIQUE DE GENEVE

PA PH83 Per 4 Vol 36 1913.

## L'INFLUENCE DES ALPES

SUR LA

## MARCHE SÉCULAIRE DES ÉLÉMENTS

DU

## MAGNÉTISME TERRESTRE

PAR

#### Jules MAURER

Directeur de la station centrale météorologique à Zurich

Le matériel sur les observations du magnétisme terrestre n'offre qu'un choix assez restreint; nous trouvons, il est vrai, dans les registres d'observations d'ancienne date quelques valeurs sur la déclinaison et l'inclinaison magnétique, mais les débuts des mesures magnétiques ne s'étendent guère au delà d'un siècle. Encore, ces observations faites alors et surtout dans la seconde moitié du siècle passé, par des savants de notre pays et de l'étranger, ne sont pas assez nombreuses et manquent d'une continuité régulière.

Rodolphe Wolf¹ nous cite des observations d'autrefois relativement bien soignées sur la déviation de l'aiguille magnétique à Zurich, exécutées par l'ingénieur Jean Muller, le pasteur J.-Henri Waser, « Schanzenherr » (maître des fortifications), Jacques Feer, en 1762, 1776, 1807, 1812 et 1814-21; il faut y ajouter encore quelques observations d'un certain Fäsi, de Zurich, sur la déviation (Missweisung) de l'aiguille magnétique. Puis nous trouvons des données assez importantes sur la décli-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Wolf, Rudolf. Aeltere Beobachtungen über die Abweichung der Magnetnadel in Zürich. 8°. Vierteljahrsschrift der Naturf. Ges. in Zürich. 1858, Band III. Seite 91 und 1867, Band XII. Seite 399.

naison à Bâle, indiquées d'après un manuscrit de Daniel Huber¹, dans les années 1531, 1691, 1717, 1737, 1757, 1763, 1774, 1783, 1785, 1788, 1794, 1797, 1800, 1802, 1805 et 1807. Elles proviennent soit de Théodore Zwinger, soit de Wenz et son neveu Eucharius Muller, ainsi que de Daniel Huber lui-même, mais ont à peine été connues jusqu'à nos jours. En outre, nous trouvons dans les archives de notre Institut des observations sur la déviation de la boussole à St-Gall, effectuées dans les années 1820-27 par le pharmacien Dr Daniel Mayer.

Les premières mesures magnétiques proprement dites, en Suisse, sont dues à Humboldt et Gay-Lussac et ont été faites au commencement du siècle dernier (1805); viennent ensuite en 1826 Kailhau, Böck et Abel, vers la fin des années 1820 à 1830 de la Rive et Gautier, puis dans les années 1830 à 1840 les déterminations de Quetelet, Forbes, Bache et Fox.

Ce n'est qu'en 1842 qu'Emile Plantamour commença sa première série d'observations à Genève; en 1844 nous voyons Bravais et Martin occupés à des déterminations magnétiques dans nos Alpes, enfin de 1859 à 1862 W. Sidler et Wild ont exécuté, à Berne, les déterminations absolues des trois éléments du magnétisme terrestre, de même nous possédons des observations de la déclinaison à Morges, par F. Burnier, datant des années 1857 à 1864 (Bulletin de la Société vandoise, X, n° 62, 1869).

De 1864 jusqu'à la fin des années 1880 à 1890 ces observations se font rares en Suisse; nous n'en trouvons que dans les

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Wolf, Rudolf. Ueber die Declination in Basel, nach einem Manus. von Dan. Huber. 8°. Vierteljahrsschrift der Naturf. Ges. in Zürich. Band III, Seite 175, Zürich 1858.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Plantamour, E. Résultats des observations magnétiques faites à Genève dans les années 1842/43. 4°. Mémoires de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève. Vol. X. p. 343. Genève 1843.

<sup>(</sup>N.B. Vergl. auch Hansteen, astronom. Nachrichten Bd. XLII Seite 76). Idem. Observations magnétiques faites à Genève du 3 juin 1842 jusqu'au 17 oct. 1843. 8°. Verhandl. der Schweiz. naturf. Ges. 1844. Seite 292/93. Chur.

Idem. Observations magnétiques faites à Genève. 8°. Arch. des Scienc. phys. et natur. 1844, 1846, 1847, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852 et 1855. Genève.

années 1867 et 1875 : en 1867, des mesures d'inclinaison à Zurich, Samaden et St-Moritz, par Kæmtz, en 1875, une détermination de la déclinaison à Genève, par Marié Davy. Puis vint le professeur Battelli¹, de Padoue, qui, de 1888 à 1892, fit ses observations magnétiques bien connues sur un assez grand nombre de points de la Suisse et essaya, le premier, de déterminer la variation séculaire des trois éléments du magnétisme terrestre de notre pays (voir Battelli, Angelo: « Sur les variations séculaires des éléments magnétiques en Suisse, Archives des sciences physiques et naturelles, 3 pér., t. XXVIII°, p. 202, Genève, 1892).

Récemment MM. van Rijckevorsel et W. van Bemmelen ont effectué, pour des raisons spéciales, sur plusieurs points de la Suisse centrale des mesures complètes des trois éléments magnétiques qui devaient fixer tout particulièrement l'influence de l'altitude sur mer sur les variations du magnétisme terrestre. Et c'est pour la même raison qu'a été faite sous la direction de W. Brückmann, Potsdam. en été 1909 une expédition spéciale aux Alpes de l'Oberland bernois, pour étudier surtout l'influence des hautes montagnes sur la répartition du magnétisme terrestre; les excellents résultats de cette expédition viennent d'être publiés dans les Mémoires, tome IV, n° 9, de l'Institut météorologique de Prusse.

C'est dans les *Archives* de l'année 1892 que M. Battelli, comme nous venons de le dire, a déjà profité de l'occasion de publier une étude sur la variation séculaire des éléments magnétiques en Suisse, tâchant en même temps de représenter par des formules d'interpolation les anciennes séries aussi bien que les récentes, seulement Battelli ignorait les séries antérieures ci-dessus mentionnées, de la déclinaison de Bâle, Zurich et St-Gall.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Battelli, Angelo. Carta Magnetica della Svizzera. 4°. 4 pag. (avec cartes). Annali dell'Ufficio centrale Meteorolog. e. geodin. italiano. t. XVI. Parte I, Roma 1893.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Van Rijckevorsel & van Bemmelen. Magnetische Beobachtungen in der Schweiz im Jahre 1895 ausgeführt. 8°. 20 Seiten Utrecht 1896 bei J. van Bæckhoven.

Idem. Magnetische Beobachtungen in der Schweiz, ausgeführt in den Jahren 1896 und 1897. 4°. 46 Seiten und 1 Karte. Amsterdam 1899.

Il v a déjà bon nombre d'années que je me suis proposé d'utiliser tout le matériel d'observations magnétiques de notre pays, pour obtenir une représentation de la marche de la variation séculaire - mais de manière graphique, celle-ci facilitant beaucoup le travail — afin de pouvoir, moyennant ces courbes, mettre en évidence une modification de l'oscillation magnétique séculaire dans la proximité immédiate du massif alpestre. H. v. Wild, décédé en septembre 1902, s'est, à plusieurs reprises, intéressé à ce travail et c'est grâce à son aimable complaisance que j'ai pu compléter mon matériel de courbes par les précieuses et longues séries de Berlin, Londres, St-Pétersbourg, Pawlosk et Rome. Wild lui-même inclinait alors à l'idée qu'une influence du massif des Alpes sur la marche séculaire des éléments magnétiques ne serait pas invraisemblable.

L'influence d'une haute montagne de grande étendue n'a pas été suffisamment établie jusqu'à nos jours. Ce n'est que la mesure magnétique ci-dessus mentionnée, dans la région des hautes Alpes bernoises par W. Brückmann<sup>1</sup>, qui, pour la première fois, pouvait nous faire connaître les lois du changement de la force du magnétisme terrestre avec l'augmentation de l'altitude, étude faite sans succès par les savants Forbes, Bravais, Martins et Quetelet, dans les Alpes, Kupffer dans le Caucase, Humboldt dans les Andes. 2

Or, lorsqu'une influence de nos Alpes peut en général être constatée, on est tenté de se poser la question, si la grande oscillation périodique des éléments magnétiques, la variation séculaire dans le voisinage immédiat du massif alpestre ne pourrait, sous certaines conditions, subir des modifications, tout particulièrement aux temps de la plus grande élongation. Il est bien établi que le montant de la variation des éléments magnétiques d'une année à l'autre est lui-même sujet à de grandes divergences et semble être plus variable aux environs

<sup>1</sup> W. Brückmann. « Beob. in den Schweizer Hochalpen über die Aenderung der erdmagnetischen Kraft mit der Höhe ».

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Voir J. Maurer: L'influence de l'altitude sur la variation diurne de la déclinaison magnétique, Arch. d. sc. phys. et nat., 1885, 3me pér. t. XIII.

des points d'inflexion du mouvement séculaire (maximum et minimum).

Vu qu'au temps des derniers points d'inflexion pour la déclinaison, c'est-à-dire au commencement du siècle passé, il y a eu, en Suisse, des mesures assez précises n'étant plus sujettes à la grande incertitude ' des anciennes dates, il ne me semblait pas être inutile de soumettre tout le matériel à une représentation graphique et comparative. C'est ainsi que nous pourrons voir, s'il est possible de constater dans la marche séculaire de la déclinaison et de l'inclinaison des divergences notables entre nos stations alpestres et celles situées plus au nord ou au sud, par exemple Londres, Paris, Rome, etc. Il est évident qu'une représentation graphique, en ce cas, est de beaucoup préférable à un traitement mathématique; les figures 1 et 2 sont une reproduction en miniature de nos courbes originales exécutées très soigneusement sur une grande échelle.

J'ai espéré en vain de pouvoir compléter mes courbes par des mesures ultérieures faites ces dernières années dans notre pays, et je regrette de ne pouvoir ainsi donner une base encore plus solide à mon travail. Ceci n'étant pas possible, je me suis borné à la publication de mes notations d'autrefois. J'ose espérer qu'elles pourront prétendre à un certain intérêt historique et qu'elles donneront l'initiative à des représentations analogues pour d'autres pays où il s'agira aussi d'examiner l'influence des grands massifs de hautes montagnes sur la marche séculaire des éléments magnétiques.

En considérant cette influence spécialement par rapport à la déclinaison, on ne peut s'empêcher de reconnaître que lorsque nous nous approchons des Alpes, l'oscillation de l'aiguille magnétique lors du dernier point d'inflexion — au commencemencement du siècle passé — paraît sensiblement plus pro-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Malgré cette incertitude des anciennes observations magnétiques, celles-ci ne manquaient pas d'être employées à la construction de cartes magnétiques. Donc aucune raison convaincante de refuser les mesures récentes et relativement plus exactes, quoique peu homogènes, comme base d'une première orientation telle que la présente. Nous renvoyons, à ce propos, à l'étude critique de M. Hellmann « Cartographie magnétique », Traités de l'Institut météorologique de Berlin, 1909. Vol. III, n° 3.

#### 10 L'INFLUENCE DES ALPES SUR LA MARCHE SÉCULAIRE

noncée. La courbe relative à Zurich, Bâle et Genève prend un cours plus pointu, la transition est moins inerte que pour les courbes de Londres, Paris et Rome. C'est surtout pour Genève, comparée à Rome et Paris, que cette modification ne manque pas d'être assez accentuée. Tandis que de 1800 à 1820 ces der-

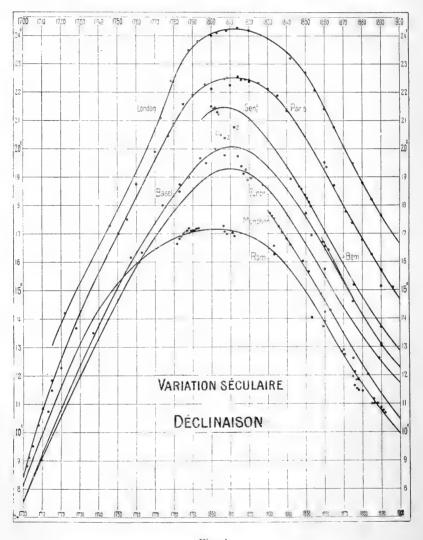


Fig. 1

nières positions ne montrent qu'une variation de 10 minutes, la courbe de Genève donne tout au moins un demi degré. Bref, le passage des Alpes du nord au sud semble se dessiner dans la variation séculaire de la déclinaison près du seul grand point d'inflexion du siècle dernier.

L'inclinaison — il faut bien l'admettre — ne laisse guère

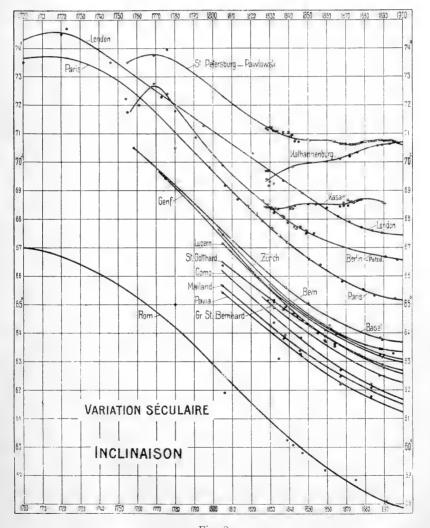


Fig. 2

12 L'INFLUENCE DES ALPES SUR LA MARCHE SÉCULAIRE, ETC.

constater une marche aussi bien prononcée. D'une part, les mesures dans notre pays suffisent à peine à une recherche approfondie, et d'autre part, la marche séculaire de cet élément semble être plus compliquée d'une position à l'autre, surtout pour des distances plus grandes. C'est pourquoi je n'insiste pas sur les petites anomalies dans le grand nombre de ces courbes pour la région de nos Alpes; ce ne seront que les mesures exécutées dans les prochaines dizaines d'années qui pourront faire la lumière sur ce problème.

## INFLUENCE

DE LA

## RAPIDITÉ DES VARIATIONS DU CHAMP MAGNÉTISANT

SUR

## L'HYSTÉRÉSIS ALTERNATIVE

PAR

#### M. A. SCHIDLOF et Mile Catherine CHAMIÉ

(Avec les planches I et II)

#### I. Introduction

L'hystérésis magnétique alternative est-elle rigoureusement indépendante de la vitesse avec laquelle est parcouru le cycle d'aimantation? C'est une question fort délicate à laquelle on hésitera de donner une réponse affirmative.

Sans doute, pour les vitesses comprises dans les limites de fréquence des courants alternatifs industriels, la perte d'énergie par cycle peut être considérée comme invariable, si on fait abstraction des pertes dues aux courants de Foucault et à la viscosité magnétique. Pour des fréquences plus élevées, allant de 300 à 1200 périodes par seconde, ce même résultat a été établi par des recherches effectuées au laboratoire de physique de l'Université de Genève, sous la direction de M. le prof. C.-E. Guye<sup>1</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> C.-E. Guye et B. Herzfeld, C. R., 20 avril 1903. Archives des sc. physiques et nat., (4), t. 14, p. 380.

<sup>C.-E. Guye et A. Schidlof, C. R., t. 139. 1904, p. 517. C. R., t. 140.
1905. p. 369. Archives des sc. phys. et nat. (4), t. 18. 1905, p. 576; (4),
t. 19. 1906, p. 61 et p. 169.</sup> 

Les conclusions de ces travaux sont d'ailleurs soumises a deux restrictions. D'une part la précision des mesures n'était pas supérieure à  $0.8\,^{0}/_{0}$  et d'autre part, malgré l'étendue relativement considérable des saturations étudiées (champs efficaces variant de 9.42 à 56.6 gauss) la limite inférieure des champs utilisés était trop élevée pour permettre une conclusion tout à fait générale.

Il est vrai que les champs très faibles n'intéressent pas du tout les applications industrielles, mais la question n'en reste pas moins ouverte si on se place à un point de vue purement scientifique. Pour combler cette lacune, M. C.-E. Guye fit entreprendre des recherches sur la variation de l'aimantation en fonction de la fréquence<sup>1</sup>. Cette étude préliminaire montra que l'influence possible de la rapidité des variations sur la forme de la courbe d'aimantation ne peut être que très faible.

Le présent travail a pour but de rechercher encore une fois au moyen d'une méthode directe la grandeur des effets produits sur le travail d'hystérésis par une variation de la fréquence. On a étudié plus spécialement les faibles saturations pour lesquelles une influence de la fréquence ne semblait pas complétement exclue d'après les résultats des études antérieures. Nos recherches ont porté sur des cycles dont les champs maxima sont compris entre 8,3 et 24.8 gauss. Dans des champs encore plus faibles les pertes étaient trop petites pour pouvoir être déterminées avec suffisamment de précision, et d'autre part notre source de courant n'était pas assez puissante pour nous permettre de dépasser la limite supérieure des champs indiqués.

Nous allons montrer que dans les conditions de nos expériences, les pertes d'énergie sont très approximativement proportionnelles à la fréquence, conformément au résultat énoncé dans le travail cité antérieurement<sup>2</sup>.

A l'instar des travaux cités précédemment, nous avons effectué les observations en maintenant constante l'intensité du courant magnétisant. Les objections que certains auteurs ont soulevées

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> C.-E. Guye (en collabor. avec M<sup>11e</sup> Karpowa) Soc. Suisse de phys.
Bâle, sept. 1911. Archives des sc. phys. et nat. (4), t. 30. 1911, p. 326.
<sup>2</sup> C.-E. Guye et A. Schidlof. l. c.

contre cette méthode nous semblent être dénuées de toute signification. Le choix de la variable indépendante à laquelle on rapporte les observations est purement conventionnel. Il n'est pas vrai que les résultats obtenus pour des fréquences variables avec un courant magnétisant constant ne permettent pas une interprétation simple. L'expérience a montré qu'en éliminant les courants de Foucault, on obtient des pertes sensiblement proportionnelles à la fréquence.

Nous nous sommes contentés de l'interprétation simple que l'induction elle-même n'est pas modifiée par la rapidité des variations. Si l'on n'admet pas cette conclusion, on est amené à l'hypothèse invraisemblable d'une compensation fortuite qui devrait avoir lieu pour tous les champs (de 9 à 60 gauss), pour toutes les fréquences (entre 300 et 1200) et pour tous les matériaux magnétiques utilisés (fer, nickel, aciers au nickel). Il paraît donc naturel de supposer que les cycles d'aimantation ne sont pas déformés par une variation de la fréquence.

D'autre part, si l'on exclut la supposition d'une compensation de nature particulière, la méthode d'observation « à champ magnétisant constant » est parfaitement susceptible de mettre en évidence l'effet de la fréquence sur les pertes par l'hystérésis. Nous n'avions donc aucune raison de ne pas adopter cette méthode dans le présent travail. Au lieu de déterminer l'induction maximum des cycles rapides par une série de considérations et calculs de correction douteux, nous avons préféré repérer nos mesures en maintenant constante l'intensité du courant magnétisant. Cette manière d'opérer présente des avantages incontestables. L'intensité du courant peut être mesurée directement avec précision; elle est facile à régler et tout calcul de correction plus ou moins arbitraire, pouvant modifier complètement les conclusions des expériences, est évité.

Voilà les principes dont nous nous sommes inspirés dans le présent travail. Quant aux résultats, nous devons constater que malgré nos efforts, il nous a été impossible de dépasser la précision des expériences antérieures.

Il semble cependant que l'élévation de la fréquence produit une petite déformation des cycles d'aimantation. Nous exposerons plus loin les raisons qui nous empêchent d'être plus affirmatifs.

En tous cas, nos expériences fournissent une nouvelle preuve indiscutable du fait que l'influence de la rapidité des variations sur l'hystérésis magnétique alternative est très faible si on se sert d'un noyau de fils de fer très fins.

#### II. MÉTHODE SUIVIE

Conforménent aux principes exposés dans l'introduction nous nous sommes appliqués à supprimer toute cause d'erreur systématique afin d'éviter tout calcul de correction.

Le noyau magnétique produisant les pertes hystérésiques, présentait la forme d'un circuit magnétique parfait, et on mesurait la puissance électrique consommée dans un cycle rapide à l'aide d'un électromètre à quadrants, utilisé comme « wattmètre électrostatique ». L'appareil électrostatique présente l'avantage de rendre négligeable l'effet du courant secondaire qui se réduit au courant de charge d'une très petite capacité.

L'emploi de l'électromètre à quadrants pour la mesure de la puissance électrique, recommandé par Potier¹ en 1881, ne joue pas un très grand rôle dans les mesures électriques, à cause de la complication inévitable du dispositif, mais dans le cas particulier des fréquences élevées (300 à 1200 périodes par seconde) les appareils électrodynamiques ordinaires ne sont pas utilisables.

Il n'était pas absolument nécessaire d'employer un instrument dont la déviation fût proportionnelle à la puissance consommée. Nous avons donc fait quelques expériences préliminaires avec un électromètre de Mascart qui se recommandait par sa grande sensibilité. Malgré l'existence du couple électrique, dont la théorie a été développée par M. Gouy², nous espérions obtenir des indications régulières à l'aide de cet électromètre. Mais nous avons dû renoncer à son emploi et le remplacer par un

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Journal de physique (1), 10. 1881, p. 445-447.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ibid., (2), 7, 1888, p. 97.

DU CHAMP MAGNÉTISANT SUR L'HYSTÉRÉSIS ALTERNATIVE 17 électromètre astatique de Curie et Blondelot<sup>1</sup>, appareil beaucoup moins sensible, mais qui peut fournir une déviation rigoureusement proportionnelle à la puissance électrique.

L'aiguille de l'électromètre de Curie et Blondelot se compose, comme l'on sait, de deux demi-disques, isolés l'un de l'autre de façon à pouvoir être portés à des potentiels différents. Cette aiguille oscille à l'intérieur d'une boîte cylindrique, formée par deux secteurs semi-circulaires (quadrants) symétriquement disposés par rapport aux deux moitiés de l'aiguille.

Le noyau magnétique (tore de fil de fer) porte un enroulement primaire et un enroulement secondaire. Les deux extrémités de l'enroulement secondaire sont reliées aux deux moitiés de l'aiguille, le point milieu de l'enroulement est à la terre. La différence de potentiel variable, établie dans ces conditions entre les deux parties de l'aiguille est (en volts)

$$e = - N_2 \frac{d\Phi}{dt} 10^{-8} \cdot$$

 $N_z$  étant le nombre des spires de l'enroulement secondaire,  $\Phi$  le flux d'induction qui traverse une spire et t le temps.

Le courant magnétisant qui circule dans l'enroulement primaire du tore traverse une résistance invariable sans selfinduction de R ohms. Le milieu de cette résistance est relié à la terre et ses extrémités communiquent avec les deux quadrants.

Soit alors i l'intensité du courant primaire (en ampères), la différence de potentiel variable, établie entre les deux quadrants s'exprime par:

$$(2) e' = i \mathbf{R} .$$

La valeur instantanée du champ magnétisant H, qui agit à l'intérieur du noyau, est proportionnelle à l'intensité du courant selon la relation :  $^2$ 

$$\mathrm{H} = rac{4 \mathrm{N_1} i}{10 \mathrm{D}} \Big[ 1 + rac{1}{4} rac{a^2}{\mathrm{D^2}} + rac{1}{8} rac{a^4}{\mathrm{D^4}} + \ldots \Big] \, .$$

Dans cette formule N<sub>1</sub> représente le nombre des spires pri-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Journal de physique (2), 8, 1889, p. 80.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Mascart et Joubert, Leçons sur l'électricité et le magnétisme. T. 2, édit. 1897, p. 125.

maires, D le diamètre de l'axe du tore et a le diamètre de la section circulaire de l'enroulement primaire. Le second terme déjà du développement est très petit et sans importance dans les conditions de nos expériences

$$(a = 1.5 \text{ cm.}, D = 8.91 \text{ cm.}, \frac{1}{4} \frac{a^2}{D^2} = 0.0162$$

On peut donc utiliser la relation approchée:

$$H = \frac{4N_1 i}{10D}$$

qui fournit l'intensité du champ magnétisant en gauss.

La déviation de l'électromètre étant proportionnelle au produit moyen des deux forces électromotrices e et e' c'est-à-dire à

l'intégrale  $\int_{0}^{1} eidt$ , on voit facilement que cette déviation mesure les pertes d'énergie par l'hystérésis magnétique.

On a en effet:

$$\int_{0}^{1} eidt = \frac{10^{-7}D}{4} \frac{N_{1}}{N_{2}} \int_{0}^{1} H d\Phi.$$

Désignons par B la valeur instantanée de l'induction magnétique en gauss et par S la section du noyau (en cm²) on a :

$$\Phi = BS$$

et par conséquent:

$$\int\limits_{0}^{1}\!\!eidt = \frac{10^{-7} DS}{4} \frac{N_{2}}{N_{1}} \int\limits_{0}^{1}\!\! H dB.$$

Le produit DS est égal au volume V du noyau magnétique multiplié par le facteur  $\frac{1}{\pi}$  et on a, d'autre part, la relation bien connue :

$$\int_{0}^{1} H dB = 4\pi \int_{0}^{1} H dI.$$

I représentant l'intensité d'aimantation.

D'où

(4) 
$$\int_{0}^{1} eidt = 10^{-7} V \frac{N_{2}}{N_{1}} \int_{0}^{1} H dI.$$

La quantité  $V \int H dI$  n'est rien d'autre que la puissance consommée à l'intérieur du noyau par l'hystérésis magnétique (en ergs/sec).

Exprimons le fait que la déviation  $\alpha$  est proportionnelle au produit ei. Nous obtenons l'égalité :

$$R\int_{0}^{1}eidt=K\alpha$$
.

K étant une constante caractéristique pour l'instrument utilisé.

Il vient finalement:

(5) 
$$\int_{0}^{1} H dI = 10^{7} \frac{N_{1}}{N_{2}} \frac{K}{VR} \alpha.$$

La puissance consommée par l'hystérésis est donc bien proportionnelle à la déviation de l'instrument.

La formule (5) permet de calculer la valeur absolue des pertes hystérésiques après avoir déterminé la constante K de l'électromètre.

Si l'on veut montrer que la perte par cycle est indépendante de la fréquence y du courant alternatif, il suffit de vérifier que pour des courants magnétisants de *même intensité efficace*, les déviations de l'électromètre sont proportionnelles à la fréquence. On a en effet, T désignant la période du courant alternatif:

$$\int_{0}^{1} H dI = \nu \int_{0}^{T} H dI.$$

Il est toutefois nécessaire de vérifier préalablement que les déviations de l'électromètre sont rigoureusement proportionnelles au produit moyen de deux différences de potentiel e et e'. Quoique notre instrument satisfit presque exactement à cette condition, nous avons préféré nous servir d'une méthode de déviation constante<sup>1</sup>, qui rend les mesures complètement indépendantes de la graduation de l'électromètre.

 $<sup>^{\</sup>rm 1}$  Méthode utilisée dans un travail antérieur de M. C.-E. Guye et  $M^{\rm 1le}$  Karpowa.

Voici le principe de cette méthode.

Supposons que le tore porte 4 enroulements secondaires, composés chacun d'un même nombre de spires. On opère à trois fréquences déterminées :

$$\nu_1 = 1200$$
  $\nu_2 = 600$   $\nu_3 = 300$ .

Pour les mesures relatives à la fréquence 1200 on utilise deux enroulements secondaires branchés en tension. Le point de contact des deux enroulements est relié à la terre. On obtient alors, aux deux extrémités des potentiels égaux et de signes contraires. Lorsqu'on opère ensuite à la fréquence 600 on relie en tension tous les quatre enroulements secondaires. Le point de jonction entre le second et le troisième enroulement communique avec le sol, de sorte que les potentiels aux deux extrémités sont de nouveau égaux et de signes contraires. Les variations des pertes, correspondant à une variation de la fréquence, ne pouvant être en tout cas que très petites, on est sûr d'avance de ne constater qu'un très petit changement de la déviation dans ces deux expériences. On répète ensuite les mêmes opérations, en commençant à la fréquence 600 avec deux enroulements en tension, et en continuant à la fréquence 300 avec les 4 enroulements en tension.

L'invariabilité de la déviation fournirait la preuve que la perte par cycle est indépendante de la fréquence.

#### III. GRADUATION DE L'ÉLECTROMÈTRE

La théorie précédente montre que les mesures peuvent être effectuées avec un instrument quelconque, même avec un appareil de sensibilité variable avec la déviation. à condition cependant que la sensibilité reste constante pendant toute la durée d'une série d'expériences. Pratiquement les variations de la sensibilité présentent de nombreux inconvénients, et il est même préférable que l'électromètre donne une déviation exactement proportionnelle à la puissance consommée pour faciliter les calculs d'interpolation rendus nécessaires par les circonstances suivantes:

1. Il était impossible d'opérer à des fréquences exactement

déterminées d'avance et absolument invariables. On opérait autant que possible dans le voisinage des fréquences ci-dessus indiquées, en se contentant toutefois d'une approximation de 3 ou 4 % pour faciliter le réglage. Dans le calcul des observations on tenait compte des variations de la fréquence en rapportant la movenne des déviations lues, à la valeur moyenne des fréquences mesurées pendant la durée des observations.

2. Les quatre enroulements secondaires n'étaient pas tout à fait identiques Voici les nombres des spires de ces enroulements:

Enroulement	1	480 spires.
»	2	450 »
»	3	480 »
>>	4	480 »

On utilisait ces enroulements de la manière suivante :

1) Fréquence		1900	( a)	a) Enroulements		1	$\operatorname{et}$	2	en tension
		1200	( b)	>>		3	et	4	>>
2)	»	600		>>		2,	3,	4	>>
3)	»	600	$\begin{cases} a \\ b \end{cases}$	>>		1	$\varepsilon t$	2	>>
3) "	000	( b)	>>		3	$_{ m et}$	4	>>	
4)	>>	300		>>	1,	2,	3,	4	>>

L'effet de la dissymétrie des enroulements fut éliminé, en prenant la moyenne arithmétique des deux observations dans les expériences 1 et 3.

On basait donc le calcul sur la supposition d'une déviation proportionnelle à la puissance électrique. Pour vérifier l'exactitude de cette supposition, on fait passer un courant constant (fourni par une batterie d'accumulateurs) dans la résistance invariable de R ohms sur laquelle sont branchés les deux quadrants de l'électromètre. En même temps on établit une différence de potentiel constante entre les deux moitiés de l'aiguille, en ayant soin de porter les deux demi-disques à des potentiels égaux et de signes contraires.

Soit E la différence de potentiel entre les deux quadrants, E' celle entre les deux moitiés de l'aiguille.

(6) 
$$K\alpha = EE'$$

où K est la constante de l'instrument.

Les deux différences de potentiel E et E' peuvent être mesurées très exactement à l'aide d'un voltmètre de précision de Siemens et Halske, et la constante K s'obtient à l'aide de la formule (6). Cette graduation faite, la formule (5) permet de calculer la valeur absolue des pertes hystérésiques en watts.

Voici un tableau résumant les résultats de quelques-unes des déterminations, il montre que la quantité K était très sensiblement indépendante de la grandeur des déviations.

E'	42	61,2	64,8	69,5	80,20	96,2	97,0
E	10,4	19,1	35 9	36,0	47,0	59,0	59,5
α	23,5	61,5	123,5	132,0	201,9	304,0	306,7
К	18,59	19,0	18,84	18,95	18,67	18,67	18,87

Nous avons répété la graduation à différentes époques. La constante de l'instrument se montrait alors légèrement variable avec le temps.

Ainsi en prenant les moyennes on a pour chaque mois les valeurs suivantes de K:

1911 juin	18,77	1912 janvier	19,62
juillet	18,78	février	19,64
octobre	18,67	mars	19,04
novembre	18,83		
décembre	19,30		

Quoiqu'il en soit, la quantité K ne varie beaucoup ni avec la déviation  $\alpha$ , ni avec le temps. Etant donné que ces faibles variations n'ont aucun effet sensible sur les calculs d'interpolation, notre mode de calcul ne peut nullement fausser les résultats d'observation.

#### IV. Schéma du dispositif

Pour pouvoir contrôler facilement après chaque expérience, et au besoin même au milieu d'une expérience, le bon fonctionnement de l'électromètre, nous avons disposé notre circuit d'une telle manière qu'on pouvait passer facilement des opérations nécessaires aux mesures des pertes hystérésiques à la détermination de la constante de l'électromètre et inversèment. Notre circuit, représenté par la figure 1, se compose des trois parties suivantes:

- 1. Circuit primaire du tore.
- 2. Circuit secondaire du tore.
- 3. Circuit de calibrage (servant à la graduation de l'électromètre).

Le circuit primaire du tore prend son départ aux bornes B, et B. de la source (alternateur de haute fréquence). Il se compose essentiellement de l'enroulement primaire PP, de l'ampèremètre I, de la jauge J, munie d'un shunt M. de la résistance invariable R, et R, et des rhéostats de réglage r. Le mode d'emploi de ces appareils sera exposé dans la suite avec les détails nécessaires. Le circuit primaire renfermait en outre deux commutateurs C, et C, permettant de substituer à la place des appareils mentionnés (position 1, marquée d'un trait | ) deux rhéostats L, et L, composés de lampes à incandescence en parallèle, qui constituent le circuit de calibrage (position 2, marquée par deux traits | ). Le milieu de la résistance invariable R, R, est relié au sol. Les extrémités communiquent avec deux godets de mercure  $b_i$  et  $b_s$  permettant de brancher sur la résistance soit les quadrants de l'électromètre Q<sub>1</sub> et Q<sub>2</sub> soit le voltmètre de précision V.

Le circuit secondaire du tore T comprend les quatre (respectivement deux) enroulements secondaires; le point milieu de ces enroulements est au sol. Les extrémités des enroulements sont reliés à deux godets de mercure  $a_i$  et  $a_s$  pouvant être mis en communication avec les deux moitiés de l'aiguille A, et A,.

Enfin, pour vérifier la constance des indications de l'électromètre, on relie les bornes B, et B, avec une batterie d'accumulateurs; les commutateurs C, et C, sont placés dans la position 2 (||). Le courant constant parcourt alors le tableau de lampes L, la résistance invariable R, R, le tableau de lampes L, et le rhéostat de réglage r. Les deux moitiés de l'aiguille sont branchées aux extrémités des deux tableaux L, et L. (différence de potentiel E') et les deux quadrants aux extrémités

de la résistance invariable  $R_1$   $R_2$  (différence de potentiel E). La figure 1 montre comment on mesure ces deux différences de potentiel au moyen du voltmètre de précision V. Les communications nécessaires sont établies à l'aide des clefs de contact reliant des godets à mercure.

#### V. Description détaillée des appareils

### a) Alternateur de haute fréquence (Thury)

L'alternateur qui fournissait le courant de haute fréquence était une machine de 100 pôles à fer tournant. L'inducteur et l'induit sont fixes et la partie mobile est un anneau de fer doux muni de 100 épanouissements polaires. Cette génératrice fournit un courant très approximativement sinusoïdal. On actionnait l'alternateur au moyen d'un moteur à courant continu d'excitation compond, alimenté par 6 batteries d'accumulateurs en série (tension de 98 volts environ). Le courant constant d'excitation de l'alternateur était fourni par une ou par deux batteries des mêmes accumulateurs.

La vitesse de rotation du moteur fut réglée au moyen de rhéostats interposés dans l'un des circuits de l'inducteur et dans le circuit de l'induit. Pour connaître la fréquence on déterminait la vitesse de rotation au moyen d'un compteur de tours, constamment relié à l'arbre de la machine par l'intermédiaire d'un ressort en acier.

Si n désigne le nombre de tours par minute, déterminé à l'aide du compteur, la fréquence de l'alternateur (nombre des périodes par seconde) est :

$$\nu = \frac{5n}{6} .$$

Grâce à l'emploi des accumulateurs, la vitesse de rotation pouvait être maintenue très constante. Les déterminations de la fréquence peuvent être considérées comme exactes à moins de  $0.5\,^{\circ}_{-0}$  en ce qui concerne les fréquences élevées (1200 à 600) et à environ 1  $^{\circ}_{-0}$  pour la plus basse fréquence de 300 périodes par seconde.

#### b) Tore

Le novau magnétique était un tore de fer, confectionné pour étudier la forme des cycles d'aimantation aux fréquences élevées 1. Ce tore était constitué par des fils de fer très fins d'un diamètre de 0.04 mm. Pour des fils d'une si petite section l'effet des courants de Foucault est tout à fait négligeable, comme cela a été démontré par MM. C.-E. Guve et B. Herzfeld (l. c.). Nous avons indiqué précédemment (p. 21) les nombres des spires des quatre enroulements secondaires. Ces enroulements étaient constitués d'un fil de manganine isolé à la soie. Une couche isolante de toile goudronnée séparait l'enroulement secondaire de l'enroulement primaire. Ce dernier était composé de deux parties, de 204 et 187 spires de fil de cuivre (diamètre 1 mm.) isolé à la soie. Les deux enroulements furent utilisés soit séparément, soit groupés en addition.

Les dimensions du tore sont les suivantes :

Diamètre	de l'ax	e d	u r	noyau				D	_	8,91	cm
>>	moyen	de	la	section	du	noyau .		δ	=	0,54	>>
>>	>>	de	l'e	nroulen	ent	primaii	'e	a	_	1.53	>

Le poids du fer était de 51,75 gr.

Le tore était fixé à un support en ébonite et immergé dans un bain d'huile, maintenant approximativement constante la température du noyau. Les extrémités des quatre enroulements secondaires étaient reliées à huit godets de mercure, disposés sur une planchette en bois. Ce petit appareil permettait de réaliser rapidement les diverses connexions des enroulements secondaires, nécessaires pour l'application de la méthode exposée précédemment.

### c) Mesure de l'intensité du courant primaire

Nous avons cherché à effectuer les comparaisons en maintenant rigoureusement constante l'intensité du courant magnétisant au moyen des rhéostats de réglage r (fig. 1). Pour des

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> A. Schidlof. Emploi du tube de Braun à l'étude des cycles d'aimantation. Arch. des sc. phys. et nat. (4) 1905, t. 20, p. 268.

champs magnétisants dont l'intensité maximum est supérieure à 12 gauss une petite variation de l'intensité du courant n'a pas d'effet sensible sur le résultat des observations; mais pour des champs inférieurs à 12 gauss et surtout pour des champs de 9 à 10 gauss, il est nécessaire de réaliser la condition de la constance du courant avec beaucoup de précision.

En effet, comme nous le montrerons plus loin, une variation de l'intensité efficace de 0,01 ampère peut faire varier les pertes hystérésiques d'environ 20 %. Les ampèremètres thermiques ordinaires de Hartmann et Braun ne fournissent pas une précision sensiblement supérieure à 0,01 ampère. Nous avons dû remédier à cet inconvénient par un instrument spécial décrit plus loin. L'exactitude de 0,01 ampère est néanmoins suffisante pour l'appréciation de la valeur absolue de l'intensité du courant magnétisant.

Pour des intensités efficaces inférieures à 0,5 ampère on utilisait un instrument dont l'échelle était graduée jusqu'à 0,5 ampère et pour des intensités supérieures un second instrument, fournissant des indications jusqu'à 1 ampère. L'intensité efficace connue, le champ maximum produit par un courant sinusoïdal se calcule au moyen de la relation:

$$\mathbf{H}_{\mathrm{max}} = rac{4 \mathbf{N}_{\mathrm{i}}}{10 \mathrm{D}} \; i_{\mathrm{eff}} \; \sqrt{2} \; .$$

Cette formule n'est pas rigoureusement applicable aux conditions de nos expériences. En effet, l'interposition du noyau magnétique dans le circuit de l'alternateur produit une petite déformation de la courbe du courant qui cesse d'être une sinusoïde. Les champs maxima calculés ne sont donc pas exacts. Nous les indiquons uniquement pour donner un renseignement approximatif sur la saturation magnétique du noyau, réalisée dans nos expériences.

Le point le plus essentiel pour nos recherches était la valeur relative de l'intensité efficace qui devait rester rigoureusement constante dans les quatre expériences effectuées aux fréquences 1200 et 600 puis 600 et 300 (voir le schéma p. 21).

L'intensité efficace devant rester invariable dans certaines expériences à moins de 0,001 ampère près, nous avons utilisé

un instrument spécial pour le réglage exact de l'intensité du courant. L'instrument en question, la jauge J (fig. 1) était un voltmètre thermique de précision de Hartmann et Braun. Ces appareils sont munis d'une échelle divisée à traits fins et d'un index de précision se déplaçant le long d'une glace. Toute erreur de parallaxe peut être évitée de cette façon. Grâce à ce dispositif il était possible d'apprécier la cinquième partie des divisions de l'échelle. Un shunt en fil de manganine (M) permettait la variation continue de la sensibilité de l'instrument. Au moyen du shunt on amenait l'index juste en face d'un trait de division, situé à peu près au milieu de l'échelle. On obtenait ainsi une exactitude de 0,002 dans l'appréciation de l'intensité du courant, soit une erreur inférieure à 0,001 ampère pour des intensités efficaces de 0,4 ampère.

#### d) Electromètre

L'électromètre utilisé dans ces recherches était un ancien instrument qui se trouvait depuis des années dans la collection du laboratoire de physique. Il différait quelque peu du type classique des électromètres de Curie et Blondelot, construits par la Maison Ducretet à Paris. En particulier, l'une des moitiés de l'aiguille se chargeait, dans cet appareil, par l'intermédiaire d'un fil de platine dont l'extrêmité inférieure plongeait dans un réservoir d'acide sulfurique. Sous sa forme primitive, l'instrument présentait une sensibilité absolument insuffisante et nous avons dû le transformer complètement pour l'approprier au but de nos recherches.

Voici les dimensions de l'appareil dans sa forme définitive. Les deux demi-disques de l'aiguille présentaient une surface métallique d'environ 15 cm². L'aiguille était en aluminium et pesait 3,8 gr. Elle était entourée par des quadrants présentant la forme de deux moitiés d'une boîte cylindrique dont les deux bases étaient à 5 mm. l'une de l'autre. Le fil de suspension supérieur de l'équipage était un fil de platine de 0,05 mm. de diamètre et de 28 cm. de longueur. Il communiquait avec l'une des moitiés de l'aiguille. La seconde moitié de l'aiguille était reliée par un fil d'argent lâche de 0,04 mm. de diamètre, à

une borne fixée au socle de l'appareil. Le couple directeur est produit dans des conditions presque exclusivement par le fil de suspension supérieur dont le coefficient de torsion est très faible. On obtenait ainsi la sensibilité nécessaire avec une capacité relativement faible (environ 10 unités électrostatiques C. G. S.). L'amortissement était produit par deux grandes palettes de mica oscillant à l'intérieur de la cage cylindrique. Les lectures des déviations furent faites à l'aide de la méthode de Poggendorff. La distance de la lunette au miroir était de 1,5 mètre environ.

### e) Résistance invariable

La méthode de Potier rend nécessaire l'emploi d'une résistance invariable, dont les extrémités sont reliées aux quadrants de l'électromètre. Pour des mesures effectuées aux fréquences élevées, cette résistance doit être autant que possible dépourvue de selfinduction.

Des lampes à incandescence satisfont à la seconde condition, mais leur résistance varie trop avec la température et par conséquent avec l'intensité du courant. Après beaucoup de tâtonnements nous avons adopté la disposition suivante:

Le rhéostat était composé de fils de manganine d'une longueur de 11 cm., présentant une résistance de 10 ohms. Ces fils, repliés bifilairement, puis soudés aux extrémités de deux tiges de cuivre et chargés par une petite masse de plomb, (Fig. 2) furent immergés dans un bain d'huile. L'élévation de température produite par un courant de 0,5 ampère est, dans ces conditions, presque inappréciable. La résistance de la manganine étant d'ailleurs indépendante de la température, le rhéostat satisfait bien à la condition d'invariabilité exigée par la théorie. Il satisfait également bien à la seconde condition de présenter un cœfticient de selfinduction négligeable. L'appareil complet se compose de 16 résistances identiques formant 4 séries de 4 résistances. Des chevalets en fil de cuivre permettent de réunir en parallèle deux de ces séries. Les dispositions le plus fréquemment employées sont représentées par les figures 3 et 4.

La figure 3 montre 2 séries de 6 résistances groupées en

du champ magnétisant sur l'hystérésis alternative 29 parallèle. Le milieu M est relié au sol. La résistance totale est

dans ce cas 27.26 ohms.

Dans la figure 4 la résistance totale est réduite à 9,12 ohms, par l'emploi de 4 résistances, groupées en 2 séries parallèles. Cette disposition fut utilisée lorsqu'on opérait aux basses fréquences. Il était alors nécessaire de réduire autant que possible la grandeur de la résistance invariable pour diminuer la puissance demandée au moteur. En effet, en tournant avec une vitesse de 360 tours par minute (soit un quart de sa vitesse normale) le moteur donnait un rendement très mauvais. Sa puissance était alors à peine suffisante pour maintenir constante l'intensité du courant magnétisant, et les moindres pertubations, les étincelles qui se produisaient accidentellement aux balais, ou une petite augmentation fortuite des frottements amenaient de graves irrégularités.

#### VI. LIMITES DE PRÉCISION DES OBSERVATIONS

Tout en augmentant dans la mesure du possible la sensibilité de l'électromètre nous n'avons pas pu obtenir de très grandes déviations. Les déviations observées en intervertissant le sens de la différence de potentiel des quadrants varient de 30 à 84 divisions de l'échelle. Pour faciliter les lectures, l'instrument fut muni d'un amortissement considérable, et on attendait l'instant où l'équipage s'était arrêté dans sa position d'équilibre avant de faire la lecture de la déviation. Le zéro de l'instrument était à peu près invariable, grâce à la stabilité du support de l'électromètre et grâce à une protection très efficace contre l'effet des courants d'air.

On peut admettre que les lectures sont précises à moins de 1/3 de division près, soit environ 1 % dans le cas le plus défavorable.

Grâce à la plus grande régularité de fonctionnement du moteur, les mesures effectuées aux fréquences 1200 et 600 sont bien plus précises que les mesures faites à la fréquence 300. On peut assigner aux premières une limite d'erreur inférieure à 0,5%, tandis que la mesure à la plus basse fréquence est

dans des circonstances défavorables affectée d'une irrégularité pouvant entraîner une erreur de 1  $^{0}/_{0}$ .

En somme, on peut admettre que pour des champs maxima supérieurs à 12 gauss les erreurs d'observation probables ne sont pas supérieures à 1 °, mais pour les faibles champs magnétisants intervient une cause d'erreur particulière, bien plus importante que celles qui ont été mentionnées jusqu'ici.

En esset, entre les limites de 8 à 10 gauss les pertes par l'hystérésis s'accroissent très brusquement et à peu près proportionnellement à l'accroissement de l'intensité du courant magnétisant, comme le montre la table de la page 33 et la courbe ci-jointe (fig. 5).

Une augmentation de l'intensité efficace de 0,3 à 0,4 amp. (avec un nombre de spires primaires N, = 391) fait croître les pertes hystérésiques dans le rapport de 1 à 4 environ. Un changement de l'intensité efficace de 0,01 amp, peut alors faire varier la déviation de l'électromètre de 20 %. En admettant que l'emploi de la jauge nous permette d'atteindre une précision de 0,001 amp. l'erreur possible se trouve réduite à 1,5 ou 2 %. Mais si l'on tient compte de toutes les causes d'erreur réunies, on voit que les mesures effectuées dans les champs de 8 à 10 gauss peuvent bien être affectées d'une erreur d'observation d'environ 2.5 ° 0. C'est là une des principales raisons qui nous obligent à être très circonspects dans la discussion des résultats. On verra en effet que les écarts observés pour les pertes par cycle aux hautes et aux basses fréquences sont en général très petits ou nuls, sauf pour les champs compris entre 8 et 10 gauss, où les écarts quoique très petits encore atteignent une importance de 3 ° en moyenne. Mais nous constatons en même temps que les erreurs d'observations prévues ont une importance à peu près égale à celle des écarts observés. Il n'est donc pas permis de tirer une conclusion affirmative de l'existence de ces écarts.

### VII. DESCRIPTION DES OPÉRATIONS D'UNE EXPÉRIENCE

Le schéma d'après lequel furent exécutées les observations a été indiqué plus haut (p. 21). Pour multiplier le nombre des mesures on faisait dans chaque expérience quatre lectures à la place de la lecture unique ou des deux lectures qui sont indispensables.

Une demi-heure avant le commencement des observations l'alternateur était réglé à la fréquence voulue et le courant établi dans le circuit primaire, afin que la fréquence et l'intensité du régime restassent aussi invariables que possible pendant la durée des mesures. Au moment de chaque lecture un observateur qui se tenait près de l'arbre de la génératrice fut averti par un signal convenu pour noter la vitesse de rotation de l'alternateur.

Les mesures relatives aux basses fréquences (600 et 300) ne purent pas être faites exactement dans les mêmes conditions que celles qui ont été effectuées aux fréquences élevées. En effet la force électromotrice de l'alternateur diminue pour un courant d'excitation constant proportionnellement à la fréquence. Il était donc nécessaire de diminuer autant que possible l'impédance du circuit. Pour ne pas trop réduire la grandeur des déviations il fallait agir surtout sur la composante déwattée de la force électromotrice. D'autre part il était nécessaire de ne pas augmenter beaucoup la puissance demandée au moteur, qui à la fréquence 300 fournissait un très mauvais rendement. Voici le procédé qui nous a donné les meilleurs résultats:

Comme nous l'avions dit plus haut, le tore portait deux enroulements primaires, l'un de 187 spires et l'autre de 204 spires. Dans les mesures relatives aux fréquences élevées ces deux enroulements furent utilisés en addition, constituant un ensemble de 391 spires. Le champ magnétisant maximum correspondant à une intensité efficace de 1 amp. est dans ces conditions

$$H_1 = 24,82$$
 gauss.

En opérant avec les basses fréquences on utilisait l'enroulement de 187 spires seul. Le champ maximum correspondant à 1 amp. n'est alors que

$$H_1 = 11,87$$
 gauss,

et pour obtenir le même champ magnétisant que dans le pre-

mier groupe d'expériences il faut augmenter l'intensité du courant dans le rapport 2,11.

L'avantage qu'on tire de cette manière de procéder réside dans la diminution de la réaction magnétique du noyau qui, pour une même saturation magnétique, est proportionnelle au nombre des spires magnétisantes. Pour réduire la puissance absorbée, on diminuait d'autre part la grandeur de la résistance invariable R de 27,26 ohms à 9,12 ohms. En raison de l'augmentation de l'intensité du courant, la sensibilité de l'électromètre reste encore suffisante dans ces conditions. Il nous a été possible d'étendre les mesures aux basses fréquences jusqu'à des champs magnétisants maxima de 11,87 gauss, tandis qu'aux fréquences élevées on peut atteindre facilement 24,82 gauss.

### VIII. VARIATION DES PERTES PAR CYCLE EN FONCTION DU COURANT MAGNÉTISANT

Nous avons étudié en premier lieu les pertes d'énergie par cycle pour une fréquence invariable ( $\nu_1 = 1200$ ) en fonction du champ magnétisant. Ces résultats représentés par la courbe (fig. 5) ont un double intérêt.

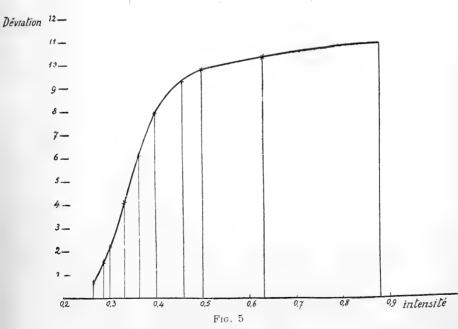
Premièrement, en ce qui concerne le but principal de nos recherches, ils nous renseignent sur la précision nécessaire dans l'appréciation de l'intensité du courant magnétisant. Les considérations relatives à ce sujet ont été développées précédemment.

En second lieu les pertes hystérésiques étant à fréquence constante une fonction déterminée de la saturation magnétique du corps, cette expérience nous renseigne approximativement sur les propriétés magnétiques du noyau étudié.

La table suivante résume les résultats de cette expérience. La première colonne indique les intensités efficaces du courant magnétisant i, la seconde les champs magnétisants maxima (approximatifs) H, la troisième les déviations de l'électromètre  $\alpha$ , la quatrième les valeurs absolues des pertes hystérésiques W par cycle et par cm³ en ergs:

Tableau I Valeurs absolues des pertes par l'hystérésis en fonction du champ magnétisant Observations effectuées a fréquence constante  $\nu=1200$ 

i amp.	II c.g.s. (approximatif)	∞ (dév.)	W ergs
0,2	4,96	7,4	2300
0,29	7,20	15,1	4680
0,30	7,45	23,3	7230
0,33	8,19	42,8	13300
0,36	8,93	62,2	19300
0,40	9,93	80,1	24850
0,46	11,42	93,1	. 28900
0,50	12,41	98,2	30500
0,63	15,63	104,0	31300
0,88	21,84	109,1	33900



## IX. Comparaison des pertes par cycle en fonction de la fréquence a champ magnétisant maximum constant

Les deux tableaux qui suivent représentent les résultats de nos expériences relatives à la variation de la perte hystérésique par cycle en fonction de la fréquence.

Le tableau II se rapporte aux détails d'une expérience, effectuée aux fréquences élevées (1200 et 600). Aux basses fréquences, (600 et 300) on opérait de la même manière. Toutes les observations résumées dans le tableau III ont été faites et calculées de la même manière que l'expérience extraite in extenso du journal d'observations.

Tableau II

Détail d'une mesure (effectuée aux fréquences élevées)

 $N_1 = 391$  i = 0.38 H = 9.433 R = 27.26

1) Fréquence : 1225.

Enroulements second. en tension	3 et 4	4 et 1	1 et 2	2 et 3
$\mathbf{N}_2$	960	960	930	930
Lecture à droite	530,8	531,5	529,8	530,2
Lecture à gauche	455,9	455,9	455,9	456,1
α	74,9	75,9	73,9	74,1
Nombre de tours	1455 1470	1475   1475	1465 1470	1475 147

### Moyennes:

 $N_2 = 945$   $\alpha = 74,62$  Fréquence = .1225

Nombre de tours = 1470

Rapport de la déviation à la fréquence : 
$$\frac{\alpha}{n} = \alpha_1$$
 . . .  $\alpha_1 = 0.0609$ 

#### 2) Fréquence : 593,3.

Enroulement second. en tension	1, 2, 3, 4	1, 2, 3, 4	1, 2, 3, 4	1, 2, 3, 4	
$\mathbf{N}_2$	1890	1890 1890		1890	
Lecture à droite	530,7	530,5	530,0	530,0	
Lecture à gauche	456,0	455,8	455,8	456,0	
α	74,7	74,7	74,2	74,0	
Nombre de tours	715 710	713 707	715 712	712 712	

#### Moyennes:

$$N_2 = 1890$$
  $\alpha = 74,4$   
Fréquence = 593,3

Nombre de tours = 712

Rapport de la déviation   
à la fréquence: 
$$\frac{\alpha}{n} = \alpha_1'$$
 ...  $\alpha_1' = 0.1254$ 

$$\frac{\alpha_{_1}{'}}{\alpha_{_1}}=2{,}059\,.$$

Le rapport devrait être égal à 2 si la perte par cycle était indépendante de la fréquence. Il y a donc ici pour une diminution de la fréquence de 1200 à 600 une augmentation apparente des pertes de  $2.95\,^{\circ}/_{\circ}$ .

Tableau III  $R\'{e}sum\'{e}~des~r\'{e}sultats~de~toutes~les~exp\'{e}riences$ 

## 1) Comparaisons effectuées aux fréquences élevées

i en amp.	H <sub>max</sub> en gauss	α	n	$\frac{\alpha}{n}$	$\frac{\alpha_1'}{\alpha_1}$	Augmentation apparente des pertes par cycle on % *
	1		R = 27,	26		
0,334	8,300					1
	{	50,37 51,80	$1173,4\\605,7$	0,0429 0,0855	1,993	+ 0,35 %
	{	53,20 52,67	1206,04 602,70	0,0441 0,0873	1,979	+ 1,05 %
0.97	0.184	50,15 49,00	1189,05 575,0	0,0419 0,0852	2,033	- 1,6 °/o
0,37	9,184	69,50 71,50	1219,05 601,45	0,0570 0,1188	2,084	- 4,2 %
0,38	9,433	69,25 66,05	1206,6 558,3	0,0574 0,1179	2,054	- 2,7 º/o
0,50	{	72,20 72,87	1193,7 583,3	0,0605 0,1249	2,064	- 3,2 º/o
0,40	9,929	74,62 74,40	1225,0 593,3	0,0609 $0,1254$	2,059	- 2,95 º/o
0,40	5	79,70 83,25	1167,07 595,10	0,0682 0,1399	2,051	- 2,55 º/ <sub>0</sub>
;		83,55 84,32	1223,64 (05,9	0,0682 0,1391	2,039	- 1,95 º/o
į		1	1			i

<sup>\*</sup> Le signe - indique que la perte semble augmenter si la fréquence baisse. Le signe + indique le contraire.

1) Comparaisons effectuées aux fréquences élevées

<i>i</i> n amp.	H <sub>max</sub> en gauss	α	n	$\alpha$ $n$	$\frac{\alpha_1'}{\alpha_1}$	Augmentation apparente des pertes par cycle en %
			R = 9,	12		
0,46	11,418					!
	(	32,30	1219,78	0,0264	0.020	1 = 0/
	ĺ	32,17	600,0	0,0536	2,030	- 1,5 º/o
0,50	12,412					
	(	34,35	1230,72	0,0279	1,996	+ 0,2 %
	ĺ	33,12	594,58	0,0557	1,990	+ 0,2 %
		33,40	1207,63	0,0276	0.010	- 0,9 %
	ĺ	34,00	610,41	0,0557	2,018	- 0,9 °/ <sub>0</sub>
0,60	14,894					1
	(	34,80	1189,6	0,0293	0.00	0,0 0/0
	ĺ	36,00	614,0	0,0586	2,00	0,0 %
		34,60	1184,6	0,0291		
	1	36,07	608,3	0,0592	2,034	- 1,7 º/o
0,70	17,376	,		,	1	,
		36,20	1214,0	0,0298	0.010	00 1
	1	36,20	602,08	0,0601	2,016	- 0,8 %
		36,95	1216,4	0,0303		
	1	35,75	589,8	0,0606	2,00	0,0 %
0,80	19,859	,	,	,		
		37,80	1228,08	0,0307		1 00 01
	Í	37,50	605,4	0,0619	2,016	- 0,8 º/o
		37,52	1217,1	0,0308		0.07.07
	ĺ	36,30	585,7	0,0620	2,013	- 0,65 º/o
0,90	22,343	,	,	,		
,	(	37,55	1211,9	0,0310	0.000	10.0/
	j	37,87	598,4	0,0632	2,038	- 1,9 º/o
	! .	36,65	1187,9	0,0308	0.000	
	(	37,60	600,0	0,0626	2,032	- 1,6 °/0
1,0	24,823			,		
	(	38,47	1220,8	0,0315	0.000	0.15.07
	ĺ	37,70	597,08	0,0631	2,003	- 0,15 º/o

2) Comparaisons effectuées aux basses fréquences

<i>i</i> en amp.	H <sub>max</sub> en gauss	α	n	oz n	$\frac{\alpha_1'}{\alpha_1}$	Augmentation apparente des pertespar cycle en %/o
			R = 9	12		
0,70	8,30					
	ĺ	22,50	612,3	0,0367	2,040	- 2,0 º/o
	(	21,84	293,9	0,0749	2,040	- 2,0 /0
0,78	9,260					
	1	28,95	601,7	0,0481	2,056	- 2,8 °/o
	)	30,82	311,5	0,0989	,	_, _,
		28,77	599,4	0,0479		,
	1	29,10	294,4	0,0988	2,062	- 3,1 º/o
0,80	9,497	20,10	204,4	0,0000		1
0,00	0,20	30,07	597,9	0,0503		
	1	29,72	292,3	0,1016	2,019	- 0,95 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
			,	1		
	í	30,65	604,3	0,0507	2,017	- 0,85 º/o
	ĺ	31,02	303,2	0,1023	2,017	- 0,00 /0
0,83	9,854	-				
	(	31,35	603,4	0,0519	2,034	- 1,7 º/o
	(	30,82	291,7	0,1056	,	
		31,80	611,2	0,0520		
	}	30,52	292,7	0,1043	2,006	- 0,3 °/o
0,90	10,684		,-	, 0,1010		
٠,٠٠٠	(	34,71	618,3	0,0561		0.0.01
	ĺ	32,60	290,5	0,1122	2,000	0,0 0/0
	Í	34,52	619,2	0,0557	1,998	+ 0,1 0/0
	(	35,60	319,7	0,1113	1,000	, 0,2 /0
1,0	11,872	0010	010 5	0.0500		
	{	36,12	613,5	0,0588	1,979	+ 1,05 %
	(	35,47	304,5	0,1164		
	(	35,00	595,0	0,0588		1
	1	34,30	295,7	0,1159	1,971	+ 1,45 %
		,	,-	,		
	1					

#### X. Discussion des résultats et conclusions

En inspectant la dernière colonne du tableau III on arrive à une première conclusion absolument certaine que l'effet de la rapidité des variations sur l'hystérésis alternative est en tous cas très faible.

Vu la grande irrégularité que présentent les écarts observés, il est difficile de discuter leur signification. Deux expériences répétées dans des conditions identiques ne s'accordent pas généralement à plus de 1 ° 0 et la discordance peut même atteindre 2 ° 0 dans des circonstances défavorables (champs maxima compris entre 8 et 10 gauss).

Nous avons indiqué au 6<sup>me</sup> chapitre les différentes causes d'erreur qui n'ont pas permis d'atteindre une plus grande précision et qui tiennent d'une part aux variations inévitables de la fréquence et d'autre part à la petitesse du noyau de fer étudié.

Il est toutefois curieux que dans la grande majorité des expériences les écarts observés se manifestent en un sens déterminé et semblent indiquer une diminution des pertes d'énergie par cycle avec l'augmentation de la fréquence.

Un effet de ce genre peut être prévu et expliqué si on se place au point de vue de la théorie développée par M. Duhem¹. Les cycles étudiés dans nos expériences sont des « cycles connus, » selon la terminologie de M. Duhem, puisque le « champ de viscosité » échappe au contrôle de l'expérience. Si on maintient constante l'intensité maximum du champ magnétisant, l'aimantation maximum décroît à mesure que la fréquence augmente (l. c., p. 71). Ce fait n'entraîne pas nécessairement une diminution de la surface du cycle connu. Lorsque la fréquence croît, le cycle s'arrondit, s'aplatit et devient plus large. Dans le cas d'une compensation fortuite, ayant lieu pour certains champs et certaines limites de la fréquence, la surface du cycle connu pourrait bien rester constante. Il est toutefois plus probable que l'effet de la viscosité magnétique se manifeste par une variation des pertes d'énergie.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> P. Duhem. L'hystérésis magnétique. Revue générale des sciences, t. XVII. 1906, p. 8-17 et 64-73.

L'absence de toute variation des pertes hystérésiques avec la fréquence s'explique donc seulement si l'on admet que des fils de fer très fins sont complétement dépourvus de viscosité magnétique. Or pour les fils qui constituent le noyau de fer utilisé dans nos expériences la viscosité ne joue certainement pas un rôle bien important. Une preuve directe de ce fait est fournie par l'aspect des cycles d'aimantation de ce même noyau, obtenus par l'un de nous à la fréquence 1250 à l'aide d'un tube de Braun.

Les cycles d'aimantation représentés par les figures 6 et 7 ont été photographiés en 1905. La méthode employée, spécialement destinée pour l'étude des cycles d'hystérésis aux fréquences élevées, forme le sujet de la publication mentionnée plus haut. On trouve au même endroit les résultats numériques de ces expériences; les photographies mêmes n'ont jamais été publiées. Il nous a semblé utile d'en ajouter quatre au présent mémoire comme renseignement complémentaire sur les propriétés magnétiques de notre noyau. Les figures 6 et 7 représentent chacune des cycles d'aimantation correspondant à peu près aux mêmes limites des champs magnétisants maxima d'une part pour notre noyau à fils de fer fins (tore A — diamètre du fil 0,04 mm.), et d'autre part pour un second tore de mêmes dimensions et de même matériel, pris sous forme de fils de fer de 0,2 mm. de diamètre (tore B).

L'absence de la viscosité magnétique se manifeste (spécialement pour les faibles saturations) par les angles vifs que présentent les sommets des cycles. Il n'y a aucun retard appréciable du maximum de l'aimantation sur le maximum du champ. Le noyau témoin par contre (tore B) fournit des cycles fortement arrondis par suite des effets des courants de Foucault et, peut-être, de la viscosité magnétique.

Les cycles du tore A vérifient donc bien l'hypothèse mentionnée par M. Jouaust que dans des fils très minces l'effet de viscosité soit à peu près supprimé.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> R. Jouanst. Le ferromagnétisme. Applications industrielles. *Encyclop. scientif. du D<sup>r</sup> Toulouse*. Paris. Edit. O. Doin et fils, 1911, p. 160.

#### RECHERCHES

SUR LES

# SPECTRES DE RÉFLEXION

DF

## COMPOSÉS DU NÉODYME

PAF

#### Paul JOYE

#### Introduction

En étudiant au spectroscope la lumière réfléchie par certains corps solides éclairés par la lumière blanche, on peut observer l'absorption de diverses radiations. Ces phénomènes décrits pour la première fois par Haidinger (1852), puis par Stokes, (1853), Bahr et Bunsen (1866), sont spécialement remarquables lorsque le corps réfléchissant appartient au groupe des terres rares. Dans ce cas le spectre de la lumière réfléchie est sillonné de bandes larges ou étroites, en général d'une bonne définition. On a pu même dire quelquefois que la netteté de ces spectres d'absorption était à peine inférieure à celle des spectres d'émission. On a désigné les spectres de ce genre sous le nom de: spectres de réflexion, formule d'abréviation pour : spectres d'absorption par réflexion.

Nous avons étudié ces spectres pour divers composés du néodyme. Notre but a été de mesurer et de décrire des *spectres types*, à la température ordinaire, de ces composés. Diverses

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Cf. Kayser. Handbuch der Spektroskopie, S, 447, 1905, Bd. III.

questions connexes à ces recherches ont été soulevées qui pourront faire plus tard, l'objet de nouveaux mémoires dont celui-ci sera comme le premier chapitre <sup>1</sup>.

#### I. — Installations et appareils

La méthode la plus simple pour l'observation des spectres de réflexion<sup>2</sup>, consiste dans l'examen au spectroscope de la lumière réfléchie sur une plaque de porcelaine sur laquelle le sel étudié a été écrasé. La lumière solaire convient particulièrement bien à cet usage; elle est intense et les lignes fines de Frauenhofer ne peuvent être confondues avec les lignes plus larges ou les bandes des spectres de réflexion. Nous nous sommes servi quelquefois de ce procédé pour de rapides observations: mais il a été bientôt reconnu insuffisant pour la spectrophotographie. En remplaçant la lumière du soleil par celle d'une lampe à arc, ou d'une lampe Nernst, ou d'un bec Auer, nous nous trouvons, pour une part, dans les conditions expérimentales employées par MM. Anderson 3 et Wüstenfeld 4. La substance étudiée était dans les travaux que nous citons ou bien étendue par un procédé quelconque sur une fine et étroite lame de platine ou bien renfermée entre deux lames de verre. La source lumineuse était projetée de façon à donner une image réelle sur la substance; cette image était envoyée par un nouveau système de lentille sur la fente du spectrographe ou du spectroscope. Le dispositif que nous avons employé ne diffère pas de beaucoup de celui que nous venons de décrire. Divers perfectionnements y furent cependant apportés qui avaient

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Je dois à M. Ch. Garnier, assistant à l'institut de Physique, mes meilleurs remerciements; en me préparant les composés du néodyme et en s'occupant des recherches d'ordre chimique, il a été pour moi un précieux collaborateur.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> H. Kayser. Handbuch der Spektroskopie. 1904, Bd III, S. 447, Leipzig.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> A. Anderson. Absorption and Emission Spectra of neodymium and Erbium Componds. Astrophysical Journal 1907, V. XXVI, p, 74.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> H. Wüstenfeld. Ueber selektive Emission. Inaug. Dissert. Marburg, 1908.

pour but d'améliorer l'image du spectre de réflexion, dans le spectroscope ou sa photographie dans le spectrographe.

En premier lieu, la lumière réfléchie sur la face du verre couvrant la substance ne devait pas tomber sur la fente du spectrographe; son intense clarté empêchait de voir les phénomènes d'absorption produit par la couche des composés du néodyme.

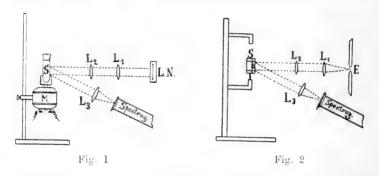
En disposant l'axe du spectroscope sous un autre angle que l'angle de réflexion, on éliminait cette gênante lumière. Pour obtenir cependant le maximum d'intensité, il était nécessaire de projeter une image nette du filament de Nernst ou de l'arc sur la fente du spectrographe; comme la surface réfléchissante formée par la substance étudiée n'était pas parfaitement plane, toutes les aspérités se projetaient en même temps et formaient dans l'image spectrale, une série de lignes noires horizontales très désagréables; l'aspect du spectre n'était pas uniforme dans toute sa hauteur; les lignes d'absorption n'apparaissaient qu'à la moitié, le reste se noyait dans un fond continu. La détermination des longueurs d'onde, le jugement sur l'aspect des lignes, l'estimation des intensités relatives étaient profondément troublés par cet inconvénient dû à la structure cristalline des corps employés. Au cours de ces recherches nous avions à étudier les transformations successives que subissait l'hydrate de néodyme sous l'action de la chaleur. Nous obtenions des produits intermédiaires qui n'étaient pas des corps homogènes, chimiquement identiques dans toute leur masse; mais, plutôt des mélanges. Ils possédaient, si l'on peut ainsi dire, deux spectres de réflexion; suivant la portion prélevée de l'échantillon, on pouvait observer l'un des spectres plutôt que l'autre. Pour pouvoir juger efficacement des transformations amenées par l'élévation de température, il fallait observer pour chaque portion des spectres moyens comparables les uns aux autres.

Afin d'éliminer par un même artifice, les réflexions parasites, l'irrégularité de la réflexion due à la structure cristalline et la variation d'aspect et d'intensité occasionnées par l'inhomogénéité de la substance, nous avons disposé celle-ci dans un petit tube en verre uviol qui était fixé dans le prolongement de l'axe vertical d'un moteur électrique. Les divers composés du néo-

dyme qui font le sujet de ce travail, étaient de suite après leur préparation introduits dans un tube qui pouvait au besoin être scellé à la lampe. Le procédé avait de plus l'avantage d'éviter les manipulations de substance.

Le dispositif général d'expérience est schématiquement représenté dans la figure 1.

Une lampe Nernst (LN) est enfermée dans une cage munie d'un condenseur et d'une cuve à eau pour l'absorption des rayons calorifiques. L'intensité lumineuse de la lampe était de 100 à 120 bougies. Un système de lentille ( $L_1L_2$ ) projète une image réelle du filament sur la substance. Celle-ci est contenue dans un petit tube à essai S de 7 mm. d'ouverture et de 50 mm. de haut. Son extrémité inférieure est encastrée au centre d'un disque monté sur l'axe d'un moteur. Cet axe tourne verticalement à une vitesse de 1000 tours à la minute. La surface



présentée à la lumière incidente est convexe; la lumière réfléchie par le verre est renvoyée normalement dans la direction du rayon incident. L'angle compris entre les rayons incidents et les rayons qui viennent former l'image sur la fente du spectrographe peut être pris aussi petit que le permettent les dimensions et l'encombrement des appareils. Une lentille ( $\mathbf{L}_3$ ) placée entre la substance et le spectrographe donne une image réelle de même grandeur sur la fente. Nous avons remarque que la définition des lignes s'améliorait si les lentilles  $\mathbf{L}_1\mathbf{L}_2\mathbf{L}_3$ , étaient achromatiques. Un objectif photographique à court foyer nous a servi en  $\mathbf{L}_3$ ; en  $\mathbf{L}_1$  et  $\mathbf{L}_2$  des lentilles simples achromatisées suffisaient. Un dispositif analogue a été employé

pour la photographie dans la région ultra violette. Les substances non hygroscopiques pouvaient être placées entre deux lames de quartz. La figure 2 représente l'ensemble du montage : une source de lumière ultra-violette E ; des lentilles en quartz  $\mathbf{L_tL_2}$  ou en quartz et fluorine  $\mathbf{L_3}$ , enfin la substance en poudre S pressée entre deux lames de quartz. La source de lumière ultra violette a été tantôt une lampe Nernst poussée aussi loin que le permettait l'échauffement du filament, ou pour les premiers essais, l'étincelle électrique dans l'eau, source décrite par plusieurs auteurs  $^1$ .

Les observations et les mesures des lignes spectrales ont été effectuées, soit par la méthode photographique, soit par la méthode oculaire : dans l'ultra-violet exclusivement par la méthode photographique. Le spectrographe employé pour la photographie du spectre ultra violet est à prisme et lentilles de quartz2; il est installé de façon à donner le maximum de dispersion dans la région du violet et du commencement de l'ultra violet; elle comporte une distance sur la plaque photographique de 60 mm. pour les radiations comprises entre 2748Å et 4810Å. Comme spectre de comparaison, nous avons choisi pour l'ultra violet l'étincelle oscillante éclatant entre électrodes en alliage d'Eder3. Les électrodes occupaient exactement la place de la substance; au moyen de volets rabattus sur la fente, on couvrait celle-ci sur une distance un peu plus petite que la moitié de sa hauteur. Ces volets s'appliquaient sur la partie supérieure de la fente lorsque l'on photographiait le spectre de réflexion; ils se rabattaient sur la partie inférieure pour le spectre de comparaison. Ainsi au milieu de la plaque les images du spectre de réflexion et du spectre de comparaison chevauchaient l'une sur l'autre.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> L. Grebe. Zeits. f. wiss. Phot. 1905, 3,377. Mies, *id.* 1909, 7,357. Finger, *id.* 1909, 7,329. L. Ciechomski. Inaug. Dissert, Freiburg, Schweiz, 1910.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Pour la description, l'installation et l'emploi de ce spectrographe voir: P. Joye, Influence de l'intensité maximum du courant sur le spectre de la décharge oscillante, 1909, p. 6-28, Fribourg. Mémoires de la Société Fribourgeoise des sciences naturelles.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Pour les détails voir la même publication p. 29-36.

Pour la photographie du spectre visible nous avons utilisé un spectrographe de Hilger possédant un prisme de flint à déviation constante. La longueur du spectre obtenu était de 75 mm. pour l'intervalle de 7200 à 3880A dans le rouge; entre les raies 7065 et 5876 de l'hélium la dispersion comportait environ 8,5 mm. Il était impossible dans le montage que nous avons adopté, de substituer à la substance la source à spectre discontinu devant servir de comparaison. Nous avons dû recourir au prisme à réflexion totale en employant divers artifices pour éliminer les causes d'erreur qui s'introduisent facilement dans l'emploi de cette méthode.

Le spectre d'arc du fer servait de spectre de comparaison. Un objectif photographique projetait l'image réelle de l'arc sur la fente après réflexion sur le prisme. Celui-ci occupait la partie inférieure d'un curseur découpé de telle façon qu'une fois le prisme en place, la partie supérieure de la fente était obturée; lorsqu'on photographiait le spectre, le même curseur déplacé de quelques millimètres couvrait la partie inférieure de la fente. Une zone centrale de 1 mm. de hauteur était commune aux deux spectres.

Pour obtenir les photographies spectrales, aussi bien dans le spectre visible que dans le spectre ultra violet, on photographiait d'abord la lumière réfléchie par la substance; le curseur étant placé de façon à masquer la partie inférieure de la fente; puis sans rien toucher au châssis, le curseur de la fente était déplacé pour permettre la photographie du spectre de comparaison.

Sur chaque plaque on pouvait en déplaçant le châssis obtenir jusqu'à 8 photographies à temps de pose différents. Suivant la substance réfléchissante, le genre de plaque employé, celui-ci variait de 30 secondes à 30 minutes. Des essais préliminaires déterminaient pour chaque cas les temps d'exposition qui donnaient les meilleurs résultats. Cette détermination n'offrait aucune difficulté pour les photographies dans l'ultra violet. Par contre, dans le visible, il fallut souvent de nombreux clichés avant d'obtenir des plaques dont la calibration put s'accomplir sûrement. Cet inconvénient tenait aux plaques photographiques employées. Les plaques panchromatiques de Wratten Wain-

wright, Crovdon, Angleterre, sont sensibles au rouge jusque vers 7400Å, donc bien au-delà de la zone qui nous intéressait. Mais elles représentent divers minima<sup>1</sup>, vers, 6670, 5650, 4975Å qui coïncidaient avec des régions où les sels de néodyme présentent des bandes d'absorption. Avec la lampe Nernst, l'action dans le rouge est un peu plus intense que dans le reste du spectre. En augmentant le temps de pose, la plaque tend à s'égaliser et les minima à disparaître. Mais cette augmentation avait pour résultat de diminuer dans les plaques, par un effet de diffusion, la netteté et la largeur des lignes ou des bandes d'absorption. Il ne restait qu'à essayer divers genres de plaques différemment sensibles aux radiations du spectre. Pour le rouge, la plaque panchromatique était tout indiquée, pour le jaune-vert, une autre plaque de la maison Wratten, la plaque Allochrome nous a rendu de bons services. Enfin pour l'ultra violet, les plaques Lumières, étiquette violette, nous ont paru les plus aptes à ces recherches. Le développement s'effectuait dans l'obscurité; le bain était préparé selon la formule donnée dans les boîtes de plaques; il durait trois minutes et était suivi d'un fixage en solution acide. Les plaques Wratten employées étaient toutes des plaques dites « Antihalo ».

La calibration des plaques a été d'abord opérée par la mesure des distances sur la machine à diviser.

Puis, afin de mieux pouvoir fixer la position de lignes faibles qui apparaissent noyées dans un fond continu, nous avons repris la méthode de calibration dont nous nous étions déjà servi dans un précédent travail<sup>2</sup>, mais en lui apportant une amélioration importante. Le cliché à calibrer était fixé contre une plaque de verre divisée en 1 5 mm. Le tout est placé entre le condenseur et l'objectif de l'appareil de projection. Les lignes spectrales et les divisions se projettent sur un écran; l'agrandissement choisi est tel que la plus petite division de la plaque de verre peut être divisée en 20 parties sur l'écran. Pour la détermination des longueurs d'onde on note les coïnci-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> C. f. J. Anderson. Spectra of Néodymum and Erbium compounds. *Astrophys. Journal.* 1907, 26, p. 77.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Cf. P. Joye. *Loc. cit.* p. 74-82.

dences au 5,1000 de mm., et l'on réduit les côtes en longueurs d'onde, soit par interpolation directe, si le spectre calibré a comme spectre de comparaison le fer, soit par la formule d'Hartmann, si le spectre de comparaison est moins riche en lignes.

Il était trop difficile de juger de l'aspect des lignes par la simple étude des plaques photographiques. Certains détails de bandes étaient altérés par la plaque, sinon confus par suite de la faible dispersion du spectrographe pour le visible. Nous avons employé un spectroscope à vision directe pour examiner plus sérieusement la structure des bandes. Cet appareil construit par Schmidt et Hænsch à Berlin a un grand pouvoir dispersif. Une courbe de calibration, où 1 mm. correspondait à une petite division du tambour, a été dressée au moyen du spectre de fer, déjà bien connu par son emploi dans les clichés spectraux. Là où le spectre du fer était peu abondant en lignes, par exemple dans la région jaune, il fut remplacé par le nickel. Pour la calibration dans la région de l'extrême rouge, nous nous sommes servis de lignes du potassium, de l'hélium et du néon. En augmentant l'intensité du courant jusqu'à 20 ampères, nous pouvions utiliser quelques lignes du fer au-delà de  $\lambda = 6678 \text{Å}^{1}$ .

La vis et le tambour divisés permettent des lectures à 2Å près dans l'extrême rouge. L'observation des spectres a été menée de concert avec les déterminations de longueurs d'onde par les autres procédés. Les détails qui accompagnent les tables sont, pour la plupart, le résultat des observations oculaires.

### II. — Spectres de réflexion de composés du Néodyme.

Les composés du néodyme que nous avons étudiés, sont au nombre de onze. Ce sont : les hydrates, l'oxyde, le sulfure et le sulfate, le chlorure, le bromure, le carbonate, l'oxalate et l'azotate.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> E. A. Kochen. Der rote Teil des Eisenbogenspektrum. Z. f. Wiss. Photogr. 1907, V, 285.

Tous ces corps ont été préparés en partant de l'oxalate de néodyme que vend la maison Drossbach, à Freiberg. Ce sel est déclaré par la maison aussi pur que le permet le traitement industriel. Il a subi au laboratoire une série de purifications selon la méthode de Holmberg <sup>1</sup>.

En tête des tableaux des lignes spectrales, nous indiquerons en quelques mots la manière dont les corps ont été préparés. Nous devons cependant expliquer plus longuement ce qui a trait aux hydrates. Jusqu'à maintenant on ne connaissait qu'un seul hydrate de néodyme correspondant à la formule  $2Nd_{\circ}O_{3}6H_{\circ}O$ .

Si l'on étudie la lumière réfléchie par l'hydrate qui a été porté à diverses températures comprises entre 300° et 700°, on trouve deux spectres, tous deux très différents de celui de l'hydrate et de celui de l'oxyde. Nous avons cherché à reconnaître si ces deux spectres n'étaient pas les spectres de composés du néodyme chimiquement définis, dont les formules trouveraient place, par rapport à la quantité d'eau, entre celle de l'hydrate Nd (OH)<sub>3</sub> et celle de l'oxyde Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'hydrate de néodyme, obtenu en précipitant par l'ammoniaque du chlorure de néodyme très pur, a été desséché à une température de 183°. Son spectre d'absorption par réflexion est soigneusement repéré, soit par l'observation objective, soit par la photographie. C'est un spectre de lignes généralement fines présentant des groupements caractéristiques. Un poids connu d'hydrate fut ensuite chauffé dans un four électrique à résistance jusqu'à ce que son poids reste constant. La température à partir de laquelle la diminution de poids se produit, est connue par l'emploi d'un couple thermoélectrique. Un wattmètre monté sur le circuit du four indique l'énergie nécessaire pour atteindre, sans la dépasser, la température à laquelle la transformation se produit. La réaction a lieu dans

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ce n'est pas de notre domaine de traiter de la partie chimique; elle a été effectuée par M. Ch. Garnier, assistant de physique, qui publiera plus tard les détails de ces travaux.

Cf. P. Joye et Ch. Garnier. Contributions à l'étude des composés du néodyme. C. R. 1912, 154, p. 510. La partie des recherches chimiques est l'œuvre de M. Garnier.

un gaz inerte, l'azote, dont la circulation continue à travers le four, entraîne les produits volatils de la décomposition. Des tubes à chlorure de calcium peuvent recueillir, s'il y a lieu, l'eau formée.

Le résultat de nombreuses expériences nous a amené à reconnaître l'existence d'un second hydrate du néodyme, qui a, par rapport à l'hydrate  $2Nd_2O_3.6H_2O$ , perdu 3 mol. d'eau ; sa formule serait  $2Nd_2O_3.3H_2O$ .

La perte en eau  $\frac{3 \rm{H_2O}}{4 \rm{Nd}} = 6.9 \, ^{\rm o}/_{\rm o}$ , chiffre vérifié par l'expérience; aussi bien par la perte en eau de la substance que par l'augmentation en poids des tubes à chlorure de calcium.

La température de transformation est comprise entre 310° et 325°.

L'hydrate obtenu, de couleur gris brun, réfléchit faiblement; son spectre est caractérisé par des bandes assez larges, diffuses, présentant dans une même bande divers maxima d'absorption. L'ensemble du spectre est flou.

Cet hydrate peut être chauffé jusque vers 500° sans subir de nouvelles transformations. A partir de 525° il perd 1 mol. d'eau et se transforme en un hydrate de couleur plus clair qui correspond à la formule 2Nd, O, 2H, O. La diminution de poids par rapport à l'hydrate précédent est de 2,5 °, et par rapport au premier de 9,2%. Son spectre de réflexion est un spectre de lignes, différent du spectre de l'hydrate Nd (OH)3 et du spectre de l'oxyde. Ce spectre a été décrit autrefois par Wægner qui l'a attribué à un oxyde supérieur du néodyme de la forme Nd.O. La transformation de ce dernier hydrate s'accomplit dès que la température atteint 720°. En chauffant suffisamment longtemps, la perte de poids en eau par rapport au premier hydrate atteint à peu près le chiffre théorique 13,8° a; mais l'oxyde n'est pas bleu, il est gris et présente le spectre de réflexion de l'oxyde associé à celui du dernier hydrate. Pour faire disparaître complètement celui-ci il faut chauffer l'oxyde jusque vers 1000°. Il devient alors bleu et les lignes d'absorption de son spectre sont d'autant plus fines qu'il a été chauffé à plus haute température.

Dans les tableaux qui suivent, nous donnerons à propos de chaque spectre les remarques que nous suggèrent soit nos observations personnelles, soit l'étude des travaux antérieurs. Quelques indications générales trouvent leurs places ici. Les spectres que nous publions sont pour la plupart des spectres types; c'est-à-dire à la température ordinaire, nous les considérons comme caractéristique de la substance. Ce n'est pas à dire que nous puissions toujours garantir, non pas l'exactitude des mesures, mais l'entité parfaite du spectre. Ainsi nous donnerons pour le spectre de l'oxalate deux spectres; l'un de ces spectres nous le désignons comme spectre type parce que c'est celui que nous avons obtenu le plus souvent avec des échantillons correspondant à la formule établie. Par contre d'autres spectres sont beaucoup mieux définis et présentent moins souvent des différences notables qui rendent douteuse la détermination du spectre type.

Dans les tableaux chaque ligne ou chaque bande est accompagnée d'un chiffre qui doit caractériser l'intensité de l'absorption. La transparence plus ou moins grande de la ligne photographiée, nous sert à estimer le degré d'absorption. Mais ces déterminations sont sujettes à caution. L'aspect du cliché en un point donné dépend de la sensibilité de la plaque pour la radiation qui tombe en ce point. Les effets particuliers de diffusion de la lumière dans la couche de gélatine, certaines illusions d'optique, amenées par le contraste entre les parties claires et les parties sombres du cliché, rendent illusoires, surtout en ce qui concerne l'absorption, les estimations d'intensité sur le cliché. Ce fut là une des causes qui nous engagea à observer à l'oculaire les spectres de réflexion. Nous ne croyons cependant pas que les chiffres par lesquels nous estimons l'absorption soient absolument indemnes d'erreur subjective. Nous donnons le chiffre 10 à la ligne la plus intense; 1 aux lignes encore visible, 0 aux lignes à peine visible et 00 aux lignes si faibles que leur existence est douteuse. Nous avons pris les moyennes de plusieurs déterminations faites à jours différents. Les rapports d'intensité de deux lignes dans le même spectre, sont assez conformes à la réalité; en tenant compte encore de la sensibilité de l'œil aux diverses radiations une raie d'intensité moyenne dans le jaune-vert paraîtra très noire dans le violet et noire dans le rouge. D'un spectre à l'autre, spécialement quand il s'agit de spectre appartenant à des substances voisines, tels que les hydrates et l'oxyde, ces chiffres sont une indication de la transformation qui s'opère dans les spectres.

Mais il serait illusoire de leur demander d'être pour tous les spectres, dans toutes les régions proportionnels à l'intensité de l'absorption. En résumé, ces estimations d'intensité sont surtout utiles à celui qui exécute les recherches; pour les autres, elles ne peuvent être qu'une indication de l'aspect des spectres.

Il n'en est pas de même des caractéristiques qui accompagnent les chiffres. Chaque observateur peut se rendre compte à l'oculaire si les lignes sont nettes ou floues, si leur bord est diffus, s'il est estompé; de quel côté, violet ou rouge, la ligne ou la bande se termine nettement; s'il y a un doublet, si les lignes semblent appartenir à des groupes semblables.

Nous employons les mots lignes ou bandes; en réalité, il s'agit plutôt de bandes que de lignes, mais il se rencontre très souvent des bandes si étroites, que faute d'une dispersion suffisante, elles apparaissent comme des lignes. Nous leur avons attribué la désignation lignes comme caractérisant beaucoup mieux leur aspect. Les lignes forment quelquefois des groupements qui semblent se répartir suivant une loi dans certaines régions du spectre; nous les avons désignés sous le nom de doublets, ou sous le nom de groupes et une accolade réunit dans les tableaux les membres de ces groupes.

Les bandes peuvent avoir plusieurs maxima; nous donnons dans ce cas les longueurs d'onde des extrémités et du milieu de la bande.

Il y a enfin des lignes larges que nous distinguons des bandes parce qu'il nous semble qu'avec une dispersion un tant soit peu plus grande, ou une meilleure définition on arriverait à les dédoubler en deux lignes voisines. Nous appelons lignes estompées, des lignes dont le milieu est très net, mais qui s'accompagnent sur les bords d'un léger voile. Dans certains groupes compliqués nous avons groupé les indications par une

accolade: cela signifie que la bande s'étend sur l'ensemble des lignes qui sont elles-mêmes des maxima ou des cannelures de la bande. Les longueurs d'onde des lignes ou des bandes à bords diffus sont le résultat des moyennes de déterminations quelquefois très nombreuses.

Nous indiquons l'absorption terminale; celle-là est très rarement nettement délimitée. Aussi les longueurs d'onde qui s'y rapportent ne doivent être considérées que comme approchées; la valeur donnée signifie qu'au delà de cette longueur d'onde, ni la photographie, ni l'observation oculaire ne nous permettaient de déceler de nouvelles bandes.

Il n'est parvenu à notre connaissance qu'un petit nombre de travaux sur les spectres de réflexion. Le plus important, celui de H. Becquerel<sup>1</sup>, est le seul qui donne pour une série de composés du didyme des tableaux de longueurs d'onde. Plus récemment Jones et Anderson<sup>2</sup> ont publiés le spectre de réflexion de l'un des composés du néodyme, le chlorure anhydre. Quelquefois les spectres de réflexion ont servi à divers auteurs<sup>3</sup> pour vérifier rapidement dans les travaux de séparation des terres rares, le sens dans lequel s'effectuait cette séparation. Plus récemment un travail donnait les longueurs d'onde de l'oxyde <sup>4</sup>.

Enfin le spectre de réflexion a servi à Waegner 5 à caracté-

<sup>2</sup> Jones et Anderson. The Absorption spectra of Solutions, Washington, 1909, p. 85.

G. Urbain. Ann. chem. et phys. 1900, (7) T. 19 p. 222.

Muthmann und Heramhof. Über die Absorptions und Reflexionsspectren einiger seltener Erden. Liebig's Annalen 1907, 355.

<sup>4</sup> H. Wüstenfeld. Ueber selective Emission. Inaug. Diss. Marburg, 1908.

K. Schaum und H. Wüstenfeld: Ueber selective Absorption und Emission, Z. f. wiss. Photogr. Bd. X, 1911, S. 227.

<sup>5</sup> A. Waegner. Ueber das Neodymoxyd. Z. f. anorganische Chemie, Bd. 42, 1904, S. 118.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> H. Becquerel. Recherches sur les variations des spectres d'absorption dans les cristaux. *Ann. de Chem. et Phys.* (6) 1888. T. 14, p. 170-257. Sur les variations des spectres d'absorption des composés du didyme, même volume p. 257-279.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> W.Crookes. C. B. 1886, 102, 506-507. — Haidinger. Monatsh f. Chemie 12, 1891, S. 362.

riser un nouveau composé du néodyme. Les travaux que nous venons de citer nous intéressent surtout en ce qui concerne les déterminations des longueurs d'onde dans les spectres de réflexion du néodyme. D'autres travaux seront rappelés quand nous étudierons quelques-unes des questions se rapportant aux spectres de la réflexion.

Les recherches de Becquerel se rapportent au didyme. Cependant nous les utiliserons pour établir des comparaisons, quoique la préparation de certains des sels étudiés ait été considérablement perfectionnée depuis la publication de ce travail (1888). Becquerel a spécialement étudié les spectres d'absorption de cristaux de sulfate de didyme, de cristaux d'azotate double de didyme et de potasse; la lumière avait ses vibrations parallèles à la bissectrice aiguë, à l'axe moyen et à la bissectrice obtuse. Ses études particulières, pour autant qu'elles touchent à notre sujet, seront rappelées à propos de chacun des corps étudiés.

Pour faciliter des comparaisons, nous avons réuni en un tableau l'ensemble de nos spectres de réflexion. Ce tableau est schématique: des traits verticaux, dont la longueur est proportionnelle à l'intensité notée, indiquent dans le spectre la place des lignes et des bandes. Une barre horizontale qui réunit deux ou plusieurs lignes indique des doublets ou des lignes formant bandes ou enfin des bandes; cette méthode a l'avantage de permettre une représentation simple de bandes et de leurs maxima.

Abréviations employées dans les tableaux

Abs. term.	Absorption terminale.	N	net.
Bdl	Bande large.	dd	double.
Bdf	» floue.	NR	net vers le rouge.
Bdc	» cannelée.	NV	» violet.
LgF	Ligne fine.	fdc	fond continu.
Lgl	» large.	est.	Bords estompés.
S	faible.	?	douteux
S	fort.	M	Maximum
n °	peu net		

### III. — Hydrate de Néodyme Nd(OH), ou 2Nd, O, 6H, O.

Ce corps a été préparé en précipitant une solution d'azotate ou de chlorure de néodyme par l'ammoniaque. Le précipité, qui s'hydrolyse très facilement au lavage, paraît bleuâtre. Sous forme de poudre sèche, il est rose. Son spectre est très caractéristique, c'est plutôt un spectre de lignes, facilement observable.

$\lambda = \text{Longueurs}$ d'onde en $\mathring{\mathbf{A}}$	Intensité et caractéristique	$\lambda =  ext{Longueurs}$ d'onde en $ ext{Å}$	Intensité et caractéristique
6860	Abs. term.	5254	5 N, est.
6753	0 Bd?	5238	7 N, F
6424-6398	2 Bdl, f	5168	2 Bdl
6339	1 LgF	5120	2 Bd
6279	1 »	5113	2 »
6261	1 »	5103	2 »
6248	1 »	4834	0 Bdf,1
5957	0 Lgl	4789 )	2 dd
5842	0 s,?	4782	2 »
5834	5 n	4721	3 »
5831	4 »	4718	3 »
5788	7 est.	4297	8 Lgl, N
5778	4 F	3587	1 F
5753	6 N, est.	3566	4 Lgl
5359	1 lgf.	3534	1 Lgl, f
5300	1 »	3489	3 Lgl, NR
5268	1 »	3060	Abs. term.

La substance étudiée par Becquerel est obtenue par un procédé analogue; mais elle est blanche. La coïncidence de ses mesures et des nôtres est assez bonne; parmi les lignes principales qui caractérisent le didyme, deux lignes fortes, 4881, 4494, manquent complètement chez nous; peut-être sont-elles attribuables au praséodyme. Nous avons dédoublé quelques lignes importantes que Becquerel indiquait comme simples.

La présence du praséodyme a-t-elle une action sur le spectre du néodyme? A comparer les tables, nous sommes assez portés à l'admettre. Certaines lignes du néodyme, non signalées par Becquerel, se présentent dans nos spectres avec une intensité assez marquée (5788, 5778); la ligne 5792, forte d'après Becquerel, s'est peut-être dédoublée en se déplaçant. D'autres lignes (5254 et 5238) ont pour correspondant 5242. Le groupe de notre table, 5842, 5834, 5831, ne peut se rapporter qu'à la ligne intense 5844.

En résumé, on peut dire que le spectre de l'hydrate dont nous publions les longueurs d'onde, le spectre que Becquerel donne comme celui de l'hydrate, caractérisent bien la même substance; mais, il y a entre ces deux spectres des différences qui semblent tenir à l'élément étranger, le praséodyme, que renferme le didyme de Becquerel. Nous rapprochons cette observation de celles que Muthmann et Stützel<sup>2</sup>, de Sorby<sup>3</sup>, ont publiées sur les spectres des solutions et sur les spectres des cristaux.

## 2. $2^{me}$ Hydrate de Néodyme $2Nd_2O_3 + 3H_2O$ .

Cet hydrate, dont nous avons déjà parlé dans la partie générale, doit être considéré comme un deuxième hydrate de néodyme de composition chimique parfaitement définie. Il se prépare en chauffant le premier hydrate jusqu'au poids constant, à une température comprise entre 320° et 525°. La transformation s'accomplit relativement lentement; elle est évidemment plus rapide à plus haute température. Le spectre type que nous publions ici, a été obtenu au moyen d'une substance qui fut chauffée pendant plus de 35 heures à la température de 400° dans un four tube à résistance. Sa couleur est grise; son pouvoir réfléchissant assez faible rend les mesures difficiles.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> H. Becquerel · Variations des spectres d'absorption des composés du didyme. *Ann. de Chimie et de Physique* (1888) VI, T. **14**, p. 275.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Muthmann et Stützel. Ber. chem. Ges. 1899, 32, 3, 2653-2677.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> H. Sorby. *Phil. Mag.* 1870 (4) 39, p. 450-466.
Voir aussi Kayser, *loc. cit.* 1905, Bd. III, S. 447-450.

λ = Longueurs d'onde en Å	Intensité et caractéristique	$\lambda = \text{Longueurs}$ d'onde en $\overset{\circ}{A}$	Intensité et caractéristique
6275	Abs. term.	5839	4 M
6121	2 N	5794	1 »
6092	0 s	5775	3 » sur fdc
6045	0 »	5755 )	3 . "
6012-5727	Bdl, Ms <sup>r</sup> fdc	5727	$3 \rightarrow \cdots \rightarrow$
6012	2	5347	3 Bdl, f
5949	5 LgN	5324	2 »
5910 )	3 Bdc	5302	2 »
5883	3 »	3613	Abs. term.

Le spectre de cet hydrate est constitué, à la température ordinaire, de bandes larges, présentant des maxima assez bien définis.

En observant avec la fente largement ouverte, la bande principale (6012-5727) prend l'aspect de spectres cannelés avec une seule ligne (5949-5947) dont l'intensité dépasse de beaucoup celle de la bande. Parmi les travaux publiés sur les spectres de réflexion du néodyme ou du didyme nous n'avons trouvé aucun spectre qui présente avec celui-ci quelque parenté. A partir de la bande (5347-5302), il réfléchit toutes les radiations sans présenter d'absorption qui soit visible à l'œil. La plaque photographique n'a non plus décelé aucune absorption. Peut-être que la faible intensité des bandes et leur manque de netteté empêchaient de les apercevoir. En employant des réflexions multiples et des temps de pose considérables, arrivera-t-on peut-être à mieux connaître ce spectre.

Le mode, la durée de préparation de la substance, influent sur le spectre : l'ensemble de ces recherches a créé en nous la conviction qu'à chaque corps chimiquement défini correspond un spectre déterminé que nous avons nommé spectre type du corps. Un corps tel que l'hydrate de néodyme Nd(OH)<sub>3</sub> est chauffé; que se passe-t-il? Son spectre va-t-il subitement changer au moment de la transformation du composé en un autre hydrate, ou bien le passage d'un spectre à l'autre se fait-il graduellement? Nous croyons, pour notre part, que cette transfor-

58 RECHERCHES SUR LES SPECTRES DE RÉFLEXION, ETC.

mation s'accomplit lentement, de façon continue. Dès que la décomposition de l'hydrate a commencé, les lignes de son spectre commencent à diminuer d'intensité; les lignes propres au spectre du nouveau corps apparaissent faiblement; le phénomène continue jusqu'à transformation complète du corps par disparition successive de lignes et apparition de nouvelles lignes. On peut se demander s'il se produit en même temps un déplacement de la longueur d'onde des lignes de l'hydrate pendant la transformation. Nous fondant sur un exemple dont nous parlons plus loin, nous serions assez porté à l'admettre. Mais ce point important demande une sérieuse confirmation 1.

(A suivre).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Voir sur l'opinion contraire : H. Wüstenfeld, loc. cit. p. 57.

## PETITE NOTICE

SUR UNE

# RÉACTION PHOTOCHIMIQUE

PAR

#### Frédéric REVERDIN

Ayant eu l'occasion d'observer que la solution alcoolique de la *p-méthylnitramine du dinitro-3-5-toluène* <sup>1</sup>:

jaunit peu à peu sous l'action de la lumière solaire, tandis que la même solution conservée dans l'obscurité ne se colore pas même après deux mois et ne subit pas de transformation, j'ai fait quelques essais dans le but d'isoler le ou les produits qui prennent naissance dans cette réaction photochimique. Après quelques expériences préliminaires, j'ai exposé à la lumière solaire dans un flacon bouché, du 24 septembre au 16 novembre 1912, une solution alcoolique de 4 grammes du produit cidessus dans 800 cc. d'alcool éthylique. Le liquide a commencé à se colorer en jaune après quelques heures d'exposition et un essai prélevé après un mois a donné par évaporation spontanée, outre le composé primitif une petite quantité d'un second produit cristallisé en belles aiguilles orange, f. à une température plus basse que la méthylnitramine, soit vers 110°, mais très difficile à séparer complètement du premier.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Rev. Trav. chim. des Pays-Bas, 1884, p. 392, etc.

J'avais espéré, en prolongeant l'exposition à la lumière arriver à une transformation plus complète, cela ne parait pas être le cas et la réaction semble s'arrêter lorsqu'une certaine quantité du produit primitif a été transformée.

J'ai pu cependant constater, en examinant le résidu de la solution exposée pendant près de deux mois à la lumière solaire, qu'il renfermait une petite quantité de dinitro-3-5 monomethyltoluidine 1:

(f. à 129°), soit par le F. du mélange avec cette substance, soit par sa transformation en solution sulfurique par l'action de l'acide nitreux, en nitrosamine correspondante. La nitramine traitée dans les mêmes conditions reste intacte.

La dinitro-3-5-monométhyltoluidine a été retirée par cristallisations fractionnées dans l'alcool et dans le benzène, dans lesquels elle est un peu plus soluble que le produit primitif, mais elle est trop difficile à séparer à l'état pur, pour que je puisse dire exactement quelle est la quantité qui s'est formée.

J'ai retiré de la réaction en question  $50\,^{\circ}/_{\circ}$  de produit primitif complètement pur, tandis que le reste est constitué par un mélange fondant dès  $98^{\circ}$ , lequel ne m'a fourni qu'une petite quantité de monométhyl-dinitrotoluidine pure.

Toujours est-il que l'action de la lumière sur la solution alcoolique de la méthylnitramine du dinitro-3-5-toluène, est capable de provoquer une élimination du groupe « nitro » fixé à l'azote.

Comme on le sait cette élimination a lieu également lorsqu'on traite à la chaleur la nitramine par les acides minéraux ou par le phénol.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> B. 10, 1877, 1584, etc., etc.

## OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

FAITES AUX

## FORTIFICATIONS DE SAINT-MAURICE

PENDANT LES MOIS DE

Juin, juillet et août 1912

(ÉTÉ 1912)

#### OBSERVATIONS DIVERSES

#### Juin 1912

**Brouillard.** — Brouillard une partie de la journée: le 9 à Savatan; le 7 à Dailly; les 6, 7, 8, 9, 11, 13, 17 et 24 à l'Aiguille.

Orages: les 20 et 29.

#### Juillet 1912

Orages: les 6, 10, 17, 18 et 25.

#### Août 1912

Brouillard. — Brouillard une partie de la journée: le 6 à Lavey; les 7 et 20 à Savatan.

Orages: les 3 et 22.

C)
=
0,
=
Z
=
D
•
$\Xi$
2
T.
=
0
7

02	OBSERVATIONS METEOROLOGIQUES DE 1912
Aiguille (uie Neige	ent of the control of
PLUIE ET NEIGE (hauteur mosurée)  Savatan  Pluie Neige Pluie Neige	É : : : : : : : : : : : : : : : : : : :
(hauteur m  Dailly Pluic Ne	ш о
Savatan	#5
Save	8 9 1 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2
ige	
Lavey Pluie   No	88 8 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
SITE nne	60 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 - 2 -
NEBULOSITE moyenne	10   10   10   10   10   10   10   10
	2 483544445553455345534553455355555555555
HYGROMET. Fraction de saturation moyenne Maratan Dailly	<u> </u>
Mètre e moyenne Dainy	* * * * * * * * * * * * * * * * * * *
Thermonètre Température moyenne Savatan Dailly	• + 0 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5
Baromèthe uteur moyenne vatan Dailly	65.2.9 65.2.9 65.2.9 65.2.9 65.3.9 65.3.9 65.3.3.8 65.3.3.8 65.3.3.8 65.3.3.8 65.3.3.8 65.3.3.8 65.3.3.8 65.3.3.8 65.3.3.8 65.3.1.0 65.3.3.8 65.3.8 65.3
Barromethe Hauteur moyenne Savatan Dailly	696.6 696.6 697.2 700.5 700.5 700.5 695.5 700.5
.eiom ub smot	- 21 21 - 12 21 - 22 22 23 23 23 23 23 23 23 23 23 23 23

## MOYENNES DU MOIS DE JUIN 1912

#### Pression atmosphérique.

Savatan			Dailly				
 7 h. m. mm.	1 h. s. mm.	mm.	Moyenne mm.	7 h. m. mm.	mm.	9 h. s. mm.	mm.
703.56	703.38	$701.53 \\ 704.28$	703.74		658.47	$656.37 \\ 659.06$	658 60
		705.85 $703.89$				$\frac{660.85}{658.76}$	

#### Température.

				Sa	avatan		
		7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne	Minim, moyen	Maxim. moyen
Ire déca	ade	+10.58	+15.22	+12.84	+12.88	+ 8.9	+16.8
2e >		13.00	47.46	15.32	15.26	11.2	19.6
3e >		14.16	18.98	17.76	16.97	<b>12</b> .0	20.6
	Mois	+12.58	+17.22	+15.31	+15.03	+40.7	+19.0
				1	Dailly		
lre déc	ade	+ 7.74	+11.26	+ 8.83	+ 9.28	+ 6.4	+12.9
2me		9.70	13.77	12.11	11.86	8.3	15.6
3 me		11.71	16.38	13.04	13.71	9.8	47.3
I	Mois	+ 9.72	†13-80	+11.33	+11.62	+8.2	+15.2

#### Fraction de saturation en <sup>0</sup>/<sub>0</sub>

			Sav	atan		Dailly								
		7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne					
1 10	décade	91	66	72	76	82	70	80	77					
2 m e	»	73	58	63	65	62	50	50	54					
3me	»	74	60	57	64	60	45	50	52					
	Mois	79	61	64	68	68	55	60	61					

#### Nébulosité.

		vey		avatan		Dailly						
	7 h.m. 1 h.s	. 9h.s. Nogenne	7h.m. 1	ı.s. 9 h.s.	Mosenne	7 h. m.	1h.s. 9h.s.	Moyence				
lre décade	6.0 7.5	$8.5 \cdot 7.3$	6.3 7	8 8.3	7.5	6.3	8.2 8.5	7.7				
2me »	$5.8 \ 4.2$	$5.7 \ \ 5.2$	6.6 - 5	2 6.3	6.0	6.8	6.2 - 6.3	6.4				
3 me »	3.3 - 3.8	4.8 4.0	4.2 3	8 3.2	3.7	3.8	4.7 4.0	4.2				
Mois	5.0 5.1	6.3 5.5	5.7 5	6 5.9	5.7	5.6	6.4 6.3	6 1				

?)
***
<b>;</b>
~
_
É
Ì
T
×
_
D
7
T
_
T.
J.
O
_

				_	_	_		_							_			_	_			_			_	_	_				_	_	_	
	Aiguille nie Neige	cm.	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:		:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:		:		:	:	:	
	Aig Pluie	mm.	8.3	0.4	4.9		:	15.5	3.9	:		5.2			:	7.8		:	6°2	7.5	11.1	18.1	0.1				11.8			3.6	3.7	:		104.8
r mesuré	IIY Neige	cm.	:		:	:	:	:	:	:		:	:	:	:	:		•	:	:	:	:		•							:		:	
PLUIE ET NEIGE (Eratour mesurée)	Pluie Ne	mm.	7.9	0.3	5.8	:	:	15.4	 	:	:	7:				8.0			3.1	0.x	11.1	18.0	0.1			:	13.1		:	3.1	 .0.	:	:	105.2
T Ngigi	Savatan uie Neige	cm.	:	:	:	:	:	:	:	:			:		:	:	:	:		:					:	:	:				:	:	:	
LUIE E	Pluie	mm.	30	0.2	?? <del>-</del>	:	:	16,6	25 25	:	:	7.0	:	:		7.4	:		0.8	20.	??	15.7	0.4	:	:	:	11.4		:	č. S	3.0		:	96.0
	Lavey iie Neige	em.	:	:	:	:	:	:	:	:			:		:	:	:	:	:		:	:		:					:		:	:	:	_
-	Lav Pluie	mm.	3.6	0.5	0. j.		:	14.5	૦. જ	:	:	0.6		:		0.0			1.9	10.2	12.0	13.0	0.5			:	2.8		:	e3 ∞.	લ્ય જ	:	:	90.0
4	Parity		1-	20	Ç.	c	~	1-	G.	<del>-</del> -	_	7	ı	-	ı	_	_	33	10	G	2	10	6	30		25	00	က	_	10	೦	× .	_	4.9
NEBULOSITÉ	moyenne fave: Savatan		10 10	7	6 -	3 2	0	5	01 6	<del>-</del> -	જ -	4		3	_	- P	ee 	≎≀ ?≀	1 1	9	G.	G.	9 10	7 10	· 0 ·	? ?? ??	9 10	?≀	: O	_	01 01	6 10	?≀	1.8 5.6
rièr.		0,'0	70	0.0	25	<u> </u>	54	99	R R	6.1	55	=	35	39	33	57	17	51	63	÷5	2	86	63	- <del>-</del>	ē.	<u></u>	7.5	. 99	:: ::	35	200	÷6;	÷	56
Werronier. Freetion	moyenne Savatan   Bailly	0/0	6.1	22	.9%	00	0.0	S.	ž	63	71	33	2.2	4.9	57	9	11	53	95	75	16	00	6.1	c]	<u>.</u> 	200		 	63	53	52	67	6.1	. 0.2
METRE	Dailly	c	+ 9.5	8.9	7.5	9.5	12.6	13.1	9.6	13.0	0.1-1	16.3	17.3	18.3	18.9	17.4	17.9	18.6	16.5	15.5	ro.s	7.0	7.3	10.4	13.4	15.1	12.2	13.4	17.1	16.2	11.7	ĩ	× :: 1+	413.32
Тивимометие	Savatan	0	+14.3	11.5	10.3	13.2	16.1	15.4	12.7	16.4	17.6	17.8	19.5	21.3	31.6	19.3	20.3	20.5	18.6	17.8	13.7	12.1	10.9	13.7	16.8	IS.S.	16.3	16.5	18.6	19.3	6.4.	14.4	+16.5	+16.33
BAROMÉTRE	Dailly	mm.	658.0	657.8	657.5	660.1	661.5	659.6	659.7	661.5	661.8	661.8	662.7	663.0	061 1	6.000	661 7	661.5	660.1	656.7	654.1	651.6	655.5	0.000	657.7	0.000	659.4	660.4	F.800	657.6	658.8	659.0	1.50g	659.30
BAROMÈTRE Hanteur movenno	Savatan	mm.	7.03.4	703.3	702 8	706.3	706.3	705.0	7.05.7	707.1	706.8	706.6	707.0	707.0	705.2	705.1	705.6	7.05.4	703.9	7.10:	699.0	700.0	702.5	703.2	703.5	703.0	704.0	704.9	105.4	701.4	703.6	704.3	0.1.0	704.21
aiom n	b arnot		-	255	3	7	ıD	ల	1-	20	6	10	11	13	13	1-1	15	16	17	18	13	50	ī ē	55 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 50 5	23	77	25	20	53	28 28	53	30	3.	Non

## MOYENNES DU MOIS DE JUILLET 1912

#### Pression atmosphérique.

		Sav	atan		Dailly									
lre décade 2me » 3me »	704.23 $703.58$	$703.72 \\ 703.12$	$704.06 \\ 703.51$	704.00 703.41		659.72 $659.58$ $658.27$	mm. 660.40 659.52 658.43	$\begin{array}{c} 659.67 \\ 658.42 \end{array}$						
Mois	704.39	703.90	704.34	704.21	659.36	659.15	659.41	659.30						

#### Température.

			Sav	ratan		
	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne	Minim. moyen	Maxim. moyen
1re décade 2me »	+12.44 16.08 13.71	$\begin{array}{c} & \circ \\ +16.52 \\ -20.98 \\ 17.91 \end{array}$	$^{+14}_{-62}^{\circ}_{18.36}$ $^{16.47}$	$^{+14.53}_{-18.47}$ $^{18.47}_{16.03}$	†10.9 14.3 11.4	+18.8 22.5 19.8
Mois	+14.06	+18.45	+16.48	†16.33	+12.2	+20.3
			Γ	ailly		
lre décade 2me » 3me »	+ 9.49 14.49 11.16	+13.02 18.04 14.17	+11.64 15.11 13.02	+11.38 15.88 12.78	$^{+8.0}_{12.8}_{9.8}$	+14.6 19.5 16.0
Mois	+11.70	+15.05	†13.25	+13 32	+10.2	+16.6

#### Fraction de saturation en <sup>0</sup>/<sub>0</sub>

		Sav	atan			D	ailly	
	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne
1re décade	80 79	$\begin{array}{c} 68 \\ 68 \end{array}$	$\frac{68}{75}$	72 74	71 59	$\frac{60}{47}$	<b>5</b> 8 56	63 54
3me	71	61	60	64	53	58	48	53
Mois	76	65	68	70	60	55	53	56

#### Nébulosité.

		vey		vatan								
	7 h.m. 1 h.s.	9 h. s. Moyenne	7 h.m. 1 h	s. 9h.s.	Moyenne	7 h.m.	1 h.s. 9 h.s.	Мозеппо				
1re décade			5.1 7				6.4 4.6					
	$3.5 \ 5.0$		4.1 5				5.4 3.8					
3me »	$5.2 \ 4.5$	5.3 - 5.0	6.7 5	6 6.5	6.3	4.7	5.9 5.0	5.2				
Mois.	4.4 5.1	4.8 4.8	5.4 6	.2 5.3	5.6	4.4	5.8 4.5	4.9				

0)
-
0
$\vdash$
H
Þ
0
4
•
A
10
0
I
0
M

	00					0.0	131			_	74.	,		31		7160	O'L		116	eu.	ES	_	ЭЕ		91	_					_			
	Aiguille	Neigo	cm.				•														:		:	:	:	:	:	:		:		:		
, ee)	Aig	Pluie	mm.	×.	9 1	•	30.9	2000	0 00	12.4		6	00.	6.0	0	32.9			•		0.1	1.2	19.4	0.4	2.0	. O			20.	0.1	, o		0.7	181.9
PLUIE ET NEIGE (hauteur mosurée)	Dailly	Neige	cm.											==							:	:	:			:		:						
E (haute	Da	Pluie	mm.	11.5	5.6		32.1	55	2.6	15.6		2.5	10.0	0.1	7	37.1		:			0.2	0.0	27.1	7.0	લ્.	9.0	:	0.4.0	26.5	0 -	1.1	: 2	2 %	197.2
er Neig	Savatan	Neige	cm.	:		:				:						:		:	:	:		:	:	:	:	:	:	:	:		:	:		
PLUIE 1	Sav	Pluie	mm.	12.4	00		27.0	0.5	50.	16.2		1 9	7.5		G \$	33.6	:	:	:	:	0.7	3.57	23.4	1.5	1.5	:	:		7:12	0.0	:	: ?	0.0	187.3
	Lavey	Neige	cm.	:						:	:	:	:	:		:		:	:			:	:	:	:	:	:	:		:	:	:		
	La	Pluie	mm.	12.7	7.3	:	24.6	0.5	5.0	13.4	:	1.0	11.8	1.5	0.3	38.6			:	:	0.7	3.5	21.6	2.0	1.6	0.0	:		0.02	3 0	7.0		# : 0	181.3
Nëbulositë	moyenne	Lavey Savatan Bailly		0 8 10	6	4		9 9	6 7 10	01	6 8 9	4 10 7	3 6	00	9 10 9	6 6 0	· ·	5 7 6	2 2 9	\$ \$	.1 5 6	6-	0 8 10	6 -	2 2	) ()	1 C	00	0 0	20 10	0 0	7 11	0 10 10	5.4 2.0 7.4
MÈT.	ntion	1=	0/0	51	So	73	69	7.5	15	16		48	<u>C</u> F .	Ic	65	100	68	59	200	69	38	ž.	??	37	13	000	700	100	3 49	9 1	00	050		61
Hygromèt	de saturation	Navatan   Dail	0/0	56	96	1-	70	26	50	56.	33	71	81	61	0.2	95	7.1	6.4	65	71	65	1.	100	17	69	3 5	00 6	000	70	00	0.7	20 0	95	7.3
MÈTRE	e moyenne	Dailly	0	+1.1.0	10.8	12.0	15.0	9.6	10.3	5.5	x.	S. O.	11.1	(	×.	10.	69:	· 0.	e.e	10.3	1.1.	13.7	10.3	x :	50, C	1 - 1	1.1.1	11 5	0.11	) · c	# C	5.5.	- X. +	+10.52
Тиевмомстве	Température moyenne	Savatan	0	418.9	13.0	15.4	16.3	13.1	11.3	10.8	11.1	13.1	13.3	11.1	Ξ::	11.1	8.0	12.5	o. e.	14.3	15.7	17.1	12.6	i i i i i i i i i i i i i i i i i i i	2.3	1 1 1 1	: ×	11-		≥ : °	: :	!!-	??!	+13.65
IÈTRE	moyenne	Dailly	mm.	655.4	1 655	657.9	657.x	0.880	655.7	654.2	057.0	657 6	659.1	661.7	659.6	0.550	657.6	6.000	0.899	0.03.3	7 600	058.3	658.5	662.6	663.6	5.000	0.000	659.9	1 1 1 1 1	656.0	- / ()	· 7.	Z. 0(0)	058.32
Вакометк	Hauteur moyenne	Savatan	mm.	698.9	701.3	703.4	702.5	704.0	701.2	700.3	7.83.x	703.5	705.1	109.2	705.0	699.6	701.1	706.1	1.602	108.6	704.4	102.4	1.07	9.907	208.2	70.5 %	700 S	699.6	100	703.9	703 6	0.00	100.9	703.93
-siom	nb a	inot		1	?!	cc.	7	10	·φ	1-	ĸ	5.	Ξ	=	?? —	£	7	0.	2 (	7 (	1 0	7. G	022	12	200	57	25	26	27	28	000	30	<del>==</del>	Note

## MOYENNES DU MOIS D'AOUT 1912

#### Pression atmosphérique.

	Sav	atan		Dailly									
Ire décade 2me » 3me »	1 h. s. mm. 702.15 705.04 704.05	705.47 703.52	704.12	7 h. m. mm. 656.59 659.48 658.20	659.47 $658.59$	657.05							

#### Température.

	Savatan					
lre décade 2me » 3me »	7 h. m. +11.98 11.50 12.49	1 h. s. 0 +16.48 14.48 16.18	9 h. s. +13.06 12.78 13.82	Moyenne †13.84 12.92 14.16	Minim. moyen †10.3 9.6 10.3	Maxim. moyen +17.2 15.8 18.0
Mois	+12.07	+15.73	+13.24	+13.65 Dailly	+10.4	+17.1
1re décade 2mé » 3me »	+ 9.62 8.67 9.41	+12.65 10.99 13.15	$^{+10.08}_{9.49}_{40.45}$	$^{+10.78}_{9.72}_{11.00}$	$^{+\ 8.0}_{\ 6.8}_{\ 7.3}$	+13.8 +13.2 +14.6
Mois	+ 9.24	+12.29	+10.02	+10.52	+ 7.4	+13.9

#### Fraction de saturation en $^0/_0$

		Savatan			Dailly			
	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne
1re décade	86	66	85	79	68	61	67	65
2me »	80	69	70	73	67	62	57	62
3me »	75	62	69	69	59	50	<b>5</b> 9	56
Mois	80	66	75	73	65	57	61	61

#### Nébulosité.

	Lavey		Dailly		
	7 h. m. 1 h. s. 9 h. s. Moyenne	7 h. m. 1 h. s. 9 h. s. Moyenne	7 h.m 1 h.s. 9 h.s. Mojenne		
ler décade	$6.2 \ 6.5 \ 6.6 \ 6.4$	7.8 7.8 6.3 7.3	7.5 7.1 7.2 7.3		
2me »	6.3 6.1 6.7 6.4	7.5  7.5  6.4  7.1	7.7 7.4 7.4 7.5		
3me »	7.2  5.9  6.5  6.5	7.5 6.1 6.4 6.6	7.7 6.9 7.5 7.4		
Mois	6.6 6.1 6.6 6.4	7.6 7.1 6.2 7.0	7.6 7.1 7.4 7.4		

## COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

## SOCIETE DE PHYSIQUE ET D'HISTOIRE NATURELLE DE GENÈVE

#### Séance du 17 avril 1913

Th. Tommasina. Max Abraham et le champ gravitationnel.

M. Th. Tommasina. — Max Abraham et le champ gravitationnel. — Quarante-sixième Note sur la physique de la

gravitation universelle.

Le savant physico-mathématicien allemand, M. Max Abraham; a communiqué, à la dernière réunion de la Société italienne pour le progrès des Sciences 1, un Mémoire intitulé « sur une nouvelle théorie de la gravitation » complétant son travail précédent « sur le champ gravitationnel » qu'il avait présenté au Congrès international des Mathématiciens de Cambridge <sup>2</sup>. Le Mémoire de M. Max Abraham commence avec quelques affirmations que je cite textuellement: « La physique moderne n'admet point de forces qui se propagent avec une vitesse infinie, elle ne croit pas que la loi de Newton soit la vraie loi fondamentale de la gravitation, elle voudrait, au contraire, réduire cette loi des actions à distance à des équations différentielles, établissant pour la gravitation une vitesse finie ». A part le langage mathématique, on pourrait y reconnaître les mêmes idées pour le triomphe desquelles je combats depuis bien des années. On va voir, combien nos points de vue sont différemment placés. Après avoir examiné et discuté il y a une année les idées sur le même sujet de Walther Ritz, je vais en faire de même à propos de M. Max Abraham et d'autres savants, par une série de Notes.

Je commence par la constatation d'une différence d'interprétation que l'on pourrait facilement faire disparaître étant donnée la

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nuovo Cimento. Ann. LVIII. Série VI. Vol. IV. 2º Sem. Fasc. 12º, décembre 1912, p.p. 459-481.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Physik. Zeitschrift. 1912, p. 793. Congrès de Cambridge, 1912.

réciprocité des deux fonctions. D'après Abraham et Einstein la vitesse de la lumière doit dépendre du potentiel gravitationnel, tandis que d'après ma théorie c'est ce dernier qui dépend de la vitesse de la lumière; celle-ci est variable parce qu'elle est soumise à la loi de Newton à cause de son mécanisme de propagation. La gravitation étant l'effet mécanique d'une telle propagation est soumise naturellement à la même loi, laquelle subsiste donc, contrairement à ce que M. Abraham a cru pouvoir affirmer dans la citation ci-dessus. Mais déjà dans un précédent Mémoire « sur les ondes lumineuses et gravitationnelles<sup>1</sup> » l'auteur avait écrit : « Le principe de relativité exclut toute vitesse de propagation plus grande que celle de la lumière et rend probable que la gravitation se propage avec la même vitesse. En prenant cette hypothèse comme point de départ, il en résulte la possibilité de deux théories de la gravitation, correspondant anx deux types d'ondes — transversales et longitudinales - dans un milieu isotrope ». Ici, encore, comme l'on voit, on parle d'un milieu isotrope, qui n'est donc pas le vide absolu, le pur espace géométrique, on parle d'ondes transversales et longitudinales et d'après le titre même on leur attribue la fonction gravitationnelle; je me suis dit : Finalement voilà ma théorie de l'action gravitante ou gravitationnelle des forces Maxwell-Bartoli ou de la pression des radiations qui va triompher, et cela à l'aide des mathématiciens! Je m'étais donc trompé en croyant leur mentalité réfractaire à l'interprétation mécanique des phénomènes physiques. Non, je ne me suis pas trompé, je suis forcé de conserver encore la même opinion. Pourtant il v a là un rapprochement, du moment qu'ils viennent de reconnaître ce fait d'importance capitale, que le phénomène de la gravitation est lié intimement et inséparablement au phénomène de propagation de la lumière et de la chaleur rayonnante, fait qui les oblige à introduire dans les formules de l'un les équations de l'autre. C'est là du progrès, car le chemin qu'il leur reste encore à parcourir pour atteindre le but, les amènera forcément à celui que j'ai tracé. A présent Max Abraham est en dispute avec son collègue Einstein et les autres physico-mathématiciens, ne sont pas non plus d'accord entre eux. Ce n'est pas un mauvais signe, au contraire, les disputes et les discussions sont toujours favorables à un avancement plus rapide dans la recherche des vérités scientifiques. Il n'y a d'ailleurs qu'un empêchement unique, qui retient tous ces chercheurs riches de talent, de science et de bonne volonté, qui leur voile et cache le bon chemin et les désoriente, c'est le fantôme de l'attraction qui s'étale toujours devant

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nuovo Cimento. Id. id. Vol. III. 1<sup>er</sup> Sem. Fasc. 3<sup>e</sup>, mars 1912. p.p. 211-219.

leurs yeux et dont ils ne savent se débarrasser. Les mathématiciens ne semblent pas s'être aperçus que l'élimination de l'action à distance, par l'introduction de l'activité du milieu qui transmet la lumière, ne permet plus d'y supposer des attractions, car dès qu'un champ d'énergie est admis c'est à son activité mécanique seule qu'il faut attribuer la production du phénomène qu'on croit dû à l'attraction. Quiconque est capable de raisonner ne peut douter un instant que cela signifie simplement que là où l'on voyait des attractions il faut désormais y voir, au contraire, des pressions exercées précisément par le champ qu'on vient d'admettre.

Ne doit-on pas en conclure que la théorie de l'attraction universelle est devenue, par le seul fait de l'introduction du champ gravitationnel, une théorie de la pression universelle? La tension d'un champ n'est que la pression qu'il exerce sur les corps qu'il entoure, sur les corps qui s'y trouvent immergés. Or, M. Max Abraham dans sa théorie qui introduit le champ gravitationnel continue à s'occuper de corps attirants et de corps attirés sans sembler s'apercevoir de la contradiction manifeste avec l'introduction du rôle du champ.

Dès que les mathématiciens auront accepté cette correction, que la simple logique impose, et se seront ainsi débarrassés du préjugé métaphysique que le mystique Cote a fait accepter au vieux Newton, notion absurde conservée jusqu'ici comme une simplification commode, ils cesseront de tourner dans un cercle, les ténèbres se dissiperont, le champ s'ouvrira devant leurs yeux et ils pourront y étaler d'une manière définitive leurs élégantes applications analytiques. Moins de commodité et plus de difficultés à vaincre ce n'est que davantage de plaisir, lorsqu'on a une vision claire de la voie à suivre. Les mathématiciens se convaincront alors du rôle gravitationnel exclusif des pressions Maxwell-Bartoli de toutes les radiations, car la statique gravitationnelle relative et la dynamique gravitationnelle universelle sont les résultantes de deux activités dirigées en sens opposé, elles sont deux variables par rapport au temps et à l'espace, elles sont donc deux constantes relatives.

Dans le champ électromagnétique gravitationnel, qui entoure chaque astre, il y a une propagation constante, continuelle et perpétuelle, d'une pression, convergente vers l'astre, qui vient des autres astres lumineux, mais il y a aussi simultanément une pression qui rayonne de l'astre même, donc divergente, se propageant et s'exerçant en sens opposé de la première. Deux astres lumineux, ou simplement plus chauds que le milieu ambiant, se comportent absolument comme deux corps électrisés de même signe, ils se repoussent par leur rayonnement individuel. Chaque

astre ayant un champ propre à pression divergente, les deux activités énergétiques marchent en sens opposé l'une de l'autre et tendent donc à éloigner les deux masses radiantes. Mais, comme dans l'univers le rayonnement est continu, toutes les masses radiantes agissent les unes sur les autres, donc toutes sur chacune et chacune sur toutes. C'est le mécanisme qui produit la pression universelle de radiation qui constitue le champ gravitationnel, tel qu'il existe, tel qu'il agit partout et toujours, tel que je l'ai mis en évidence dès le début de cette série de Notes.

Cette nouvelle physique de la gravitation s'applique non seulement à ce qui se passe dans l'immensité, dans l'infiniment grand, mais encore à ce qui se passe dans l'infiniment petit. Les électrons, comme il a été dit, agissent entre eux de la même manière, à l'aide du même mécanisme, lequel a joué, en conditions spéciales, le premier rôle dans la formation des différents types d'atomes pondérables, et c'est lui encore qui empêche leur destruction, en conservant leur forme cinétique et, leurs propriétés caractéristiques individuelles qui sont la conséquence de cette dernière. Ce qui se passe entre les électrons constitue d'ailleurs en dernière analyse le mécanisme ultime de la nature physique des astres, des incommensurables systèmes de mondes de cet univers sans limite, que pourtant la pensée d'un être qui n'est qu'un grain de poussière, embrasse et comprend. L'homme peut comprendre l'univers illimité, parce que l'étendue de sa pensée est, elle aussi, incommensurable.

# COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

# SOCIÉTÉ VAUDOISE DES SCIENCES NATURELLES

## Séance du 18 décembre 1912

P. Murisier. L'influence de la lumière et de la chaleur sur la pigmentation cutanée des poissons. — A. Rosselet. Ionisation de l'atmosphère et radiation solaire. — H. Faes et F. Porchet. Etude sur la qualité et la production de quelques cépages rouges. — Paul-L. Mercanton. Variations récentes des glaciers du Groenland. — Id. Sur la grandeur du grain de l'inlandis groenlandais.

M. P. Murisier présente quelques résultats de recherches faites pendant ces trois dernières années sur l'influence de la lumière et de la chaleur sur la pigmentation cutanée des poissons, particulièrement en ce qui concerne le pigment mélanique.

Les observations ont porté sur des truites (Trutta lacustris L.) issues des mêmes parents, élevées depuis l'éclosion jusqu'à l'âge de neuf mois dans des conditions diverses d'éclairage et de température, sur des fonds noirs et blancs. La composition chimique de l'eau, sa teneur en oxygène étaient les mêmes pour tous les sujets en expérience, qui en outre recevaient une nourriture qualitativement et quantitativement égale.

Les résultats obtenus montrent qu'à haute température (18-20°) l'action des rayons lumineux, réfléchis par le fond blanc, produit non seulement une condensation permanente du pigment mélanique, mais un arrêt de la pigmentation cutanée. Au bout de neuf mois, on obtient deux variétés de truites : l'une très pâle à taches peu apparentes (fond blanc), l'autre sombre à taches noires fortement marquées (fond noir ou obscurité totale).

Cette différence de coloration porte sur le nombre des mélanophores et la quantité de pigment qu'ils ont élaboré. Elle n'est pas due à une action directe de la lumière; sur fond blanc les truites aveugles deviennent noires. L'arrêt de la pigmentation résulte d'une inhibition de la fonction pigmentaire des mélanophores, inhibition produite par l'excitation nerveuse de ces éléments. Cette excitation d'origine rétinienne arrête non seulement l'élaboration du pigment dans les mélanophores déjà différenciés, mais encore empêche la différenciation des cellules conjonctives jeunes en cellules pigmentaires.

M. P. Murisier se réserve de publier l'étude détaillée de ce phénomène encore inconnu, mais assez intéressant pour que certains auteurs aient pressenti son existence et l'importance de son rôle dans les variations coloratives chez les Crustacés et les Poissons (Keeble et Gamble 4902, van Rynberk 4906, von Frisch 4941).

A. Rosselet. Ionisation de l'atmosphère et radiation solaire. L'auteur rappelle qu'en juillet 4909<sup>1</sup>, il a communiqué à la Société vaudoise des Sciences naturelles un travail fait en collaboration avec le regretté professeur Henri Dufour, dont la conclusion était la suivante: La lumière émise par un arc voltaïque à électrode de charbon, détermine une diminution dans l'intensité de la décharge d'une plaque de laiton électrisée positivement ou négativement, lorsqu'elle passe au-dessus d'elle et sans qu'aucun effet photoélectrique puisse se produire; cette action de combination d'ions doit être recherchée surtout auprès des radiations infra-rouges. De nouvelles recherches ont montré que la lumière solaire comme celle du bec Auer produisait un effet semblable; ce sont plus spécialement ces dernières qui ont fait le sujet de la présente communication. Il est important de mentionner que le dispositif expérimental étant le même que celui employé précédemment la plaque de laiton électrisée se trouvait ainsi préservée de toute action photoélectrique,

Nous avons cherché tout d'abord à retrouver le phénomène précédemment observé avec la lampe à arc.

Potentiel initial = 448 v 8.

Détermination de la constante <sup>2</sup> = 8 v 3.

Rayonnement total:

8 v 3 4 v 7 4 v 2 Electricité positive. 4 v 2 2 v 1 2 v 1 Electricité négative.

Pour rechercher l'influence des radiations lumineuses sur la décharge de la plaque de laiton électrisée, nous avons placé devant le bec Auer:

1° Une plaque de verre à travers laquelle le spectoroscope ne permet de déceler que des radiations bleues et violettes;

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dufour et Rosselet: Séance du 7 juillet 1909.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Chute de Potentiel sans lumière en 3 minutes.

2º Que des radiations rouges.

1º Potentiel initial = 148 v 8.

Détermination de la constante = 8 v 3.

Avec radiations bleues et violettes:

8v3 8v3 Electricité positive. 8v3 8v3 Electricité négative.

2° Potentiel initial = 148 v 8.

Détermination de la constante = 4 ₹7.

Avec radiations rouges:

Ces expériences maintes fois répétées paraissent donc autoriser la conclusion suivante: Si la lumière blanche, sans radiations ionisantes et ne produisant aucun effet photoélectriques, diminue l'intensité de la décharge d'un corps électrisé, les radiations lumineuses agissant seules n'ont aucune influence sur l'ionisation

précèdemment existante.

Si nous transportons ces expériences du laboratoire dans la Nature, il est intéressant de voir qu'elles paraissent rendre compte en partie de l'allure des courbes obtenues par Dorno, et traduisant la variation de l'ionisation atmosphérique. Un premier fait d'observation aisée est que l'ionisation est toujours plus grande la nuit que le jour, ce que l'on peut expliquer par l'absence de la lumière; puis, si notre idée est exacte nous devons constater en outre une diminution de l'ionisation des que le soleil se lève ou d'une façon générale lorsque apparaît le jour et c'est encore ce que nous montreut les courbes de Dorno. Le minimum observé est obtenu en décembre, entre onze heures et midi, alors que dans les mois du printemps et de l'été, il est déjà réalisé entre 7 heures et 8 heures, cela nous fait pressentir une influence de la valeur de l'intensité du rayon solaire, comme de sa composition, sur la recombinaison des ions, et par là l'intérêt de recherches précises sur cet intéressant problème.

D'après une conversation que nous avons eue avec l'éminent spécialiste qu'est le professeur Gockel de Fribourg, il se pourrait que l'influence de la lumière solaire, par un temps clair et calme, alors que seraient réduit au minimum les différents facteurs de l'ionisation atmosphérique (brouillards et précipitations diverses)

puissent expliquer les variations de cette dernière.

L'auteur mentionne encore le grand intérêt de recherches parallèles sur l'intensité des radiations infra-rouges, lumineuses et ultra-violettes et de l'ionisation de l'atmosphère, rendues plus faciles et surtout plus comparatives depuis que le photomètre photoélectrique peut être utilisé pour les différents constituant de la lumière blanche.

MM. H. Faes et F. Porchet. Etude sur la qualité et la pro-

duction de quelques cépages rouges.

La Station viticole de Lausanne possède, en-dessous de la ville, sur la pente méridionnale du Crêt de Montriond, une vigne dans laquelle elle introduit, depuis une quinzaine d'années, les variétés de cépages, à raisins blancs et à raisins rouges, qui semblent devoir prospérer sous notre climat et dans notre sol. Ces plants, taillés et cultivés selon le mode usuel employé dans le vignoble vaudois, proviennent essentiellement de Suisse, de France, d'Allemagne, d'Autriche, de Roumanie.

Une des principales recherches poursuivies par la Station viticole dans l'établissement de la collection de Montriond est l'obtention d'une vigne à raisins rouges convenant à nos conditions de sol et de climat. Nous avons bien des Pinots fins, Salvagnin, Dôle, Cortaillod, qui, sur certains points de notre vignoble, donnent des produits d'une réelle qualité; mais leur maturation hâtive les expose beaucoup aux piqûres des insectes, des oiseaux; en outre, ils sont sensibles à la pourriture, et enfin la production de ces plants est généralement trop faible pour que la culture en soit rénumératrice.

D'autre part, la Mondeuse, le *Gros rouge*, qui résiste assez bien à la pourriture et au mildiou, donne de fortes récoltes, mais l'époque tardive de maturité de ce plant ne permet guère de pouvoir

compter régulièrement sur la qualité du vin obtenu.

Chacun sait qu'il y aurait avantage à posséder dans notre vignoble un plant à raisins rouges, donnant un produit peut-être légèrement inférieur comme qualité à celui des Pinots cités précédemment, mais un plant qui, tout en venant plus rapidement à maturité, fournirait une production assez semblable comme quantité à celle donnée par le Gros rouge. Il nous faut en somme un intermédiaire entre les Pinots fins et le Gros rouge.

Les observations faites pendant la période 1908-1912 confirment la conclusion tirée de la première série d'expériences faites de 1902 à 1907, c'est-à-dire que le *Limberger* est un plant à raisins rouges qui présente réellement de l'intérêt pour nous. Nous avons là un intermédiaire alliant d'heureuse façon, à une quantité de récolte suffisante, une qualité très convenable. Aux qualités du Limberger que nous signalons s'ajoute une résistance marquée de son raisin à la pourriture.

Nous basant sur les observations de la vigne d'essais de Montriond, nous pensons qu'il y aurait intérêt, pour nos viticulteurs aussi, à continuer la plantation du Limberger sur certains points du vignoble vaudois. D'après les expériences faites jusqu'ici, ce plant semble présenter une affinité fort convenable avec les diffé-

rents porte-greffes.

Les détails concernant cette étude, quantité et qualité de récolte, avec chiffres d'analyse, ont été publiés dans la *Terre Vaudoise*, numéro du 44 décembre 4912.

M. Paul-L. Mercanton donne quelques renseignements qu'il a recueillis au Groenland sur les variations récentes des glaciers de ce continent.

Les mesures faites sur un effluent de l'inlandsis descendant dans une cluse latérale de la vallée d'Ekip Kugsuâ ont décelé une crue puissante de cet effluent. La vitesse d'écoulement dans l'axe du glacier était encore plus forte au front bombé du courant que plus haut, immédiatement au-dessus d'une chute de séracs. M. Mercanton a recueilli également divers témoignages matériels de cette crue. L'Ekip Sérmia, lui-même, à son aboutissement à la mer, paraissait stationnaire, avec une vitesse de l'ordre de 4 mètre par jour. Le vêlage était un peu intense. Les glaciers de cirque qui bordent le Blaesedal, près de Godhavn, dans l'île de Disko, sont en revanche en décrue notable depuis 1894.

M. Mercanton a refait en 1942 les déterminations sommaires du contour apparent du front de trois glaciers, cartographiés de la même manière par Frode Peterson, en 1890. Il a trouvé pour les glaciers:

Ces valeurs grossières caractérisent avec certitude un recul important de ces petits appareils.

M. Mercanton a etabli photogrammitiquement la position d'un lobe du glacier sud occidental, le plus voisin de Godhavn.

La déglaciation des montagnes qui supportent ces masses est corroborée par deux observations du Groenlandais Gerhardt Kleist (Kalâdlit nunătă Sermia pivellugo agdlagkat, manuscrit 1912.

De 1876 à 1884, il a vu, de Kitsigsuarsuk (Hunde Eiland) disparaître graduellement un champ de glace sur le Blaafjeld de Disko. De 1884 à 1942, il a observé aussi, mais de Godhavn même, la regression d'un petit glacier, dont la langue descendait dans un ravin du Blaafjeld, en face de sa maison.

Conclusions. L'inlandis présentait en 1942, au Nunap Kidlinga, dans l'Atasund, les symptômes d'une crue récente; les glaciers du

sud de Disko sont depuis environ vingt ans en décrue.

M. Mercanton expose brièvement ses recherches récentes sur la grandeur du grain de l'inlandis groenlandais. Il fait circuler des relevés par la méthode Forel-Mercanton qui montre que le grain de l'inlandis, comme l'avait déjà trouvé de Drygalski, n'atteint guère des dimensions supérieures à celles d'un petit œuf de poule. Il est souvent notablement plus petit, même au front de vêlage du glacier.

## Séance du 8 janvier 1913

F. Porchet et P. Tonduz. Moûts vaudois en 1912. Ad. Burdet. Mœurs des oiseaux de Hollande.

### MM. F. Porchet et P. Tonduz. Monts vandois 0902.

Quelques membres de la société ayant demandé si les appréciations données dans la séance du 46 octobre sur la qualité des moûts 4942 ont été confirmées, M. Porchet donne le résumé de la statistique analytique des moûts vaudois 1912.

Celle-ci a porté sur 137 échantillons. Le temps sec et chaud qui le 16 octobre permettait d'être optimiste fut malheureusement de très courte durée, puisque le 21 la pluie tombait à nouveau; cette nouvelle période humide produisit une diminution à la fois de la qualité et de la quantité — fait rare — en provoquant la pourriture des grains les plus mûrs, tandis que les plus verts demeuraient intacts.

Malgré cela, les premières prévisions se sont réalisées, c'est-àdire que les moûts 4912 renfermaient une quantité de sucre assez semblable en moyenne à celle trouvée en 4911. Voici, sur ce point, la comparaison entre les résultats de la statistique des moûts 4912 et celle des vins 4911, en ne donnant que les moyennes:

 $\it Région~d'Aigle-Yvorne-Villeneuve.$  — 29 échantillons de moûts 1912 ; 30 échantillons de vins 1911.

						Sucre %	Alcool corresp	ondant %	Alcool %
Moyenne.						19.1	11.1		10.6
Région de de vins 1911		Cô	te	— 4	l5 éc	hantillor	ns de moûts 19	12; 41 éc	hantillons
Moyenne.						16.5	3.7		10.5
Région de lons de vins			ıx.	_	31	échantill	ons de moûts	1912; 25	échantil-
Moyenne .						17.4	10.2		11.1
Région de de vins 1911		orge	. s	— 1	4 éc	hantilloı	as de moûts 19	12; 12 éc	hantillons
Moyenne .						15.3	9.0		9.9
Région d	e I	7eve	y-A	1on	treus	v. — 1	5 échantillons	de moi	ts 1912;

17.5

10.3

10.0

31 échantillons de vins 1911.

Movenne .

Comme on voit d'après ces chiffres, dans deux régions la teneur alcoolique *moyenne* des vins 1912 est supérieure à celle des vins 1914, dans trois autres régions elle est inférieure, ces écarts oscil-

lent entre  $\pm 0.5^{0}/_{0}$  et  $-0.0^{0}/_{0}$ .

Teneur en acidité. — L'année 1914 nous a donné des vins anormalement pauvres en acidité, 1912 nous impose des vins extraordinairement riches en acidité. Celle-ci atteint dans notre vignoble des chiffres non encore constatés d'une façon aussi générale. Si cela peut être une consolation, ajoutons que le fait est signalé non seulement dans tous les vignobles suisses, mais encore dans tous ceux de l'Europe, sauf des régions sud de l'Italie et de l'Espagne.

Dans les moûts vaudois analysés, cette acidité oscille entre 9,8 gr. par litre et 46,4 gr. par litre; dans le plus grand nombre d'échantillons elle est comprise entre 44 et 43 gr. par litre.

Cette acidité présente au point de vue scientifique un fait intéressant, elle est constituée essentiellement par de l'acide malique et non de l'acide tartrique ou des sels acides.

Ce fait se constate assez régulièrement dans les vignobles où la

maturation est difficile.

Ordinairement, l'acide malique contenu dans les vins subit sous l'action d'un microcoque un dédoublement en acide lactique et gaz carbonique. De ce fait apparaît dans les vins une rétrogradation de l'acidité indépendante de la sédimentation des tartrates.

A ce jour, cette rétrogradation malo-lactique ne s'est pas manifestée d'une façon sensible sur le vin du Champ-de-l'Air 1912, qui renferme cependant 9,3 gr. par litre d'acide malique sur

13,6 gr. d'acidité totale.

M. Ad. Burdet fait part à la société de ses observations qui ont porté sur les mœurs der oiseaux de Hollande et particulièrement sur les oiseaux de mer des îles qui bordent au nord le Zuydersee. Son récit si captivant était illustré d'une soixantane de superbes clichés à projection, reproduisant des photographies sur le vif.

# Séance du 22 janvier

C. Duserre. La culture du sol à la dynamite. — Paschoud. Notice sur l'astronome vaudois Loys de Cheseaux. — R. Mellet, L.-W. Collet et O. Lütschg. Jaugeages par voie chimique.

# M. C. Duserre. La culture du sol à la dynamite.

Pour la mise en culture des terrains vierges, que la charrue n'entame qu'avec difficulté, les colons américains font parfois usage de la dynamite. Ils forent des trous de mine distants de 4 à 7 mètres, d'une profondeur de 0 m. 75 à 1 m., au fond desquels ils placent des cartouches de dynamite à 45-20 % de nitroglycérine, d'un poids de 150 à 250 gr.; les trous sont ensuite bourrés avec du sable ou de l'argile. Chaque cartouche est munie d'une capsule au fulminate, avec mèche sortant de terre de quelques centimètres; on provoque l'explosion par allumage direct des mèches ou au moyen d'un courant électrique. L'explosion des cartouches soulève la terre, en la projetant quelque peu et l'ameublit suffisamment pour permettre un labourage plus facile. Le prix de revient de cette opération est évalué de 150 à 250 francs par hectare.

Pour se rendre compte de l'utilité de ce procédé nouveau, pour notre pays tout au moins, l'Etablissement fédéral de chimie agricole à Lausanne a fait, en novembre dernier, quelques essais dans la propriété de M. le colonel Ribordy, à Planisse sur St-Léonard. Nous avons préparé le terrain destiné à la plantation d'arbres fruitiers en faisant exploser, à la place destinée à chaque arbre. une cartouche de 250 gr. de gamsite, explosif de sûreté préparé par la fabrique de Gamsen (Valais) avec 24 0/0 environ de nitroglycérine, de la façon indiquée plus haut. Nous avons pu nous assurer que cette opération prépare très bien le terrain pour recevoir les jeunes arbres; par l'explosion de la charge placée à 1 m. de profondeur, la terre est soulevée, triturée pour un volume de 1 à 1 1/2 m³ en forme de cône dont la base a environ 2 m. de diamètre à la surface du sol; les mottes du gazon ont été projetées à une faible distance. Lors de la plantation des arbres, au printemps prochain, il suffira de creuser à la pelle un trou juste suffisant pour loger les racines qui pourront se développer, sans rencontrer de résistance, dans le volume de terre remuée. Cette opération représente une dépense d'environ 75 cent. par arbre, alors que le creusage à la main des trous de plantation représente une dépense souvent plus grande, pour un volume de terre remuée qui ne dépasse pas un demi-mètre cube. L'expérience a montré que les arbres plantés dans un terrain préparé à la dynamite se développaient plus rapidement et produisaient des fruits plus tôt que ceux plantés à la manière ordinaire.

La préparation du sol à la dynamite pourrait se faire aussi avec avantage, nous semble-t-il, pour les surfaces destinées à revoir des cultures à racines profondes, la vigne par exemple, surtout lorsque le sous-sol est dur et compact. En forant des trous tous les 5 m., en utilisant des cartouches à 150-250 gr. d'explosif, qui nous paraissent suffisantes, le coût de l'opération ne dépasserait pas 500 fr. l'hectare, alors que le défrichage à la main, sur une profondeur de 60 cm. par exemple, coûte environ quatre fois plus.

Entre autres expériences, nous avons fait un essai de défoncement d'un terrain humide destiné à recevoir, après drainage, une culture de luzerne. La résistance de l'eau n'a pas permis un travail utile du sol; l'énergie de l'explosif a été dépensée pour projeter la terre à une grande hauteur, en creusant des trous d'un demi-mètre cube environ. Ce procédé ne paraît donc pas recommandable pour les terrains avec nappe d'eau souterraine et peu profonde.

En utilisant les explosifs dits de sûreté (cheddite, gamsite, westphalite, telsite, etc.) préparés par les diverses fabriques, le travail du sol peut se faire sans danger sérieux, moyennant quelques

précautions élémentaires.

L'industrie des explosifs semble donc pouvoir trouver en agriculture un emploi tout pacifique de ses produits, pour la mise en culture des terres compactes destinées à recevoir des cultures à racines profondes.

M. Paschoud présente une notice sur l'astronome vaudois Loys de Cheseaux.

Ce fut un enfant prodige. A dix-sept ans déjà, il écrit trois mémoires remarquables sur le choc des corps, la force de la poudre à canon, la propagation du son, mémoires publiés plus tard

sous le titre d'Essais de Physique.

L'astronomie surtout attirait le jeune savant. En 4736, il fait installer un observatoire dans la propriété de son père, à Cheseaux près de Lausanne. Avec les quelques instruments qu'il y réunit, Loys détermina les coordonnées de cet observatoire et il trouve les résultats suivants: longitude par rapport au méridien de Paris, 0 heure 47 minutes 30 secondes; latitude, 46° 34′ 25″.

Il fit aussi des mesures trigonométriques et obtint en particulier pour l'altitude du Mont-Blanc au-dessus du Léman 2246 toises de Paris, soit environ 4750 m. au-dessus du niveau de la mer.

En 1744, de Cheseaux publie à Lausanne son célèbre Traité de la Comète qui a passé en décembre 0743 et en janvier, février et mars 0744, où il détermine les éléments de l'orbite de cet astre par une méthode qui lui est propre. Depuis, la comète de 1744 est connue partout sous le nom de comète de Cheseaux.

L'apparition d'une nouvelle comète en 1745 inspira à de Cheseaux le désir de perfectionner sa théorie de ces astres. En 1747, il envoie effectivement sur ce sujet un mémoire important à l'Académie des sciences de Paris, intitulé: Nouvelle méthode de calculer la position des orbites des comètes ou de résoudre le problème des trajectoires cométiques.

L'Académie des sciences, pour marquer l'intérêt qu'elle portait aux travaux de de Cheseaux, le nomma « membre correspondant »,

le 21 mai 1747.

M. R. Mellet. Jaugeages par voie chimique (en collaboration avec MM. L.-W. Collet, directeur, et O. Lütschg, directeur-

adjoint du service de l'Hydrographie nationale.

Les auteurs ont appliqué au jaugeage du débit des turbines de l'usine hydro-électrique de l'Ackersand près Stalden sur Viège (Valais), la nouvelle méthode de jaugeage des turbines et torrents par titrations volumétriques publiée en 1940 par MM. Boucher et Mellet (Bulletin technique de la Suisse romande.) Les essais ont été effectués comparativement avec les autres méthodes actuellement employées (moulinet, rideau et déversoir), ce qui n'avait pas été fait jusqu'ici.

Les résultats sont si concluants que le service de l'Hydrographie nationale s'est décidé à utiliser la nouvelle méthode pour le jaugeage des torrents alpins. L'étude entreprise par les auteurs se poursuit actuellement dans le cas des torrents, pour lesquels la seul méthode actuelle (moulinet) donne trop fréquemment des résultats faux (erreurs dans le profil en travers, infiltrations dans les graviers, variations des constantes par les alluvions, etc.).

# Séance du 5 février

Maurice Lugeon. Nouveau mode d'érosion fluviale. — Emile Argand. Idem.
 J. Perriraz. Quelques observations sur la végétation en 1912 à Vevey et ses environs. — Wilczek. Idem. — Faes. Agaricus camerophyllus. — Mercanton. Anomalie extraordinaire du mois de janvier 1913.

M. Maurice Lugeon. Nouveau mode d'érosion fluviale.

Les travaux de Jean Brunhes, Chaix, etc., ont mis en pleine lumière la tactique de l'érosion tourbillonnaire. Il pouvait paraître, après des recherches aussi détaillées et récentes, que le problème des procédés d'érosion fluviale était épuisé. Aussi bien dans le lit mineur que sur la banquette du lit majeur l'enquête montrait des marmites de géant imprimées par des tourbillons descendants. Il est cependant à faire remarquer qu'à côté des marmites plus ou moins cylindriques existent également des fossés allongés, creusés par les tourbillons qui cheminent, la marmite étant creusée par les tourbillons fixes.

A ce phénomène, actuellement bien connu, il faut ajouter un nouveau mode où l'eau, avec ses matières en suspension, agit comme si les filets liquides étaient horizontaux ou subhorizontaux et rectiliques.

Si cette action semble avoir passé inaperçue jusqu'à ce jour, à notre connaissance du moins, c'est qu'il faut des conditions pétrographiques spéciales pour l'enregistrer; la roche encaissante

doit être particulièrement dure, à grain très fin, et la rivière doit pouvoir débiter avec grande vitesse des crues relativement considérables.

Ces conditions sont remplies par la Yadkin, rivière qui descend de la Blue Ridge (Caroline du nord), dont j'ai parcouru la vallée en décembre 4942, en compagnie de MM. Pierre Bergès et Campbell.

La Yadkin s'écoule dans une pénéplaine soulevée. Entre les environs de Salisbury et Wadesboro le territoire est constitué par des argillites probablement algonkiennes, percées par de vastes culots de porphyre, dont les phénocristaux sont petits au milieu d'une pâte microlitique très fine. La roche a la dureté et la ténacité d'une cornéenne.

Dans les zones d'argillite, la rivière s'écoule sur une pente très faible qui s'exagère beaucoup à travers les masses porphyriques. Ainsi, entre Whitney et les Falls, la chute est de 70 mètres sur environ 15 kilomètres, déterminée par une masse de brêche porphyrique et un culot de porphyre.

Le cours d'eau possède un débit très variable. En 1909, par exemple, d'après les calculs du Geological Survey, le débit a oscillé entre 44,5 et 1540 mètres cubes. En 1912, on a enregistré une crue très exceptionnelle de 3500 mètres cubes. Les variations sont soudaines. La rivière peut passer d'un jour à l'autre de 200 à 4000 mètres cubes.

A une telle variabilité de débit correspond une grande différenciation du lit mineur d'avec le majeur. Le mineur est réduit à environ 25 mètres de large aux Narrows, par exemple dans le défilé le plus étroit, à travers la roche éruptive, alors que le lit majeur possède une largeur de 75 à 150 mètres et plus. D'autre part, la banquette du lit majeur domine le niveau d'étiage de cinq à six mètres par places.

Dans le lit mineur, l'érosion tourbillonnaire a imprimé de nombreuses marmites de géant. Les espaces qui les séparent sont polis admirablement, sans cannelures, et la roche y présente une patine noire analogue à certains polis désertiques.

Sur la banquette du lit majeur existent également des marmites de géant et le même poli s'y observe, plus ou moins détruit cependant par les actions aériennes caloriques et par les végétaux inférieurs.

Mais sur le haut du versant du lit mineur, à partir de 0.50 à 4.05 m. au-dessus du niveau de bas étiage, et sur le bord de la banquette du lit majeur, sur une largeur de 5 à 40 mètres se présente un modelé extraordinaire du porphyre, rappelant les effets de l'érosion éolienne.

Sur les surfaces redressées qui font face à l'amont, on voit une

multitude de creux, atteignant trois ou quatre millimètres de profondeur, situés eux-mêmes dans un plan légèrement concave, dont le diamètre peut atteindre 40 centimètres. Sur le bord de cette petite surface concave, les petits creux s'ordonnent, se disposent en sillons allongés qui rayonnent et qui peuvent atteindre plusieurs décimètres de long. Sur les surfaces obliques au fil de l'eau la roche est entièrement striée.

On ne saurait accuser l'érosion éolienne, le lit de la rivière ne possédant qu'exceptionnellement et temporairement du sable exondé. Ce que l'on voit ne peut être attribué, vu du reste la localisation du phénomène, qu'à la rivière. Or, la disposition des petites cuvettes concaves, la direction des stries, tous ces phénonomènes de burinage paraissent s'être formés par des jets de sables rectilignes. C'est un phénomène très analogue à celui qui se passe sur les ailettes de turbines corrodées par des eaux chargées de matières en suspension.

Voici l'explication que nous donnons de ce curieux phénomène

d'érosion.

Aux basses eaux, la rivière, renfermée dans son lit mineur, use son lit exclusivement par l'action des mouvements tourbillonnaires. Le tourbillonnement de l'eau n'est pas assez rapide pour que les grains siliceux puissent sillonner la roche; ils se contentent de la polir. Quand l'eau monte, la vitesse s'exagère. Elle devient maximale, lorsque le lit mineur est plein. A ce moment, et exclusivement dans la tranche d'eau supérieure, la vitesse est telle qu'une vraie mitraille de grains de sable s'abat sur la roche, comme si cette mitraille était plus abondante selon certains filets. Alors se creusent les petites cupules et le sable rejaillit, glisse sur la roche et la série en lui donnant une patine semblable à celle produite par le sable chassé par le vent.

Lorsque le niveau s'élève encore, la rivière déborde sur le lit majeur. La tranche d'eau du lit majeur, moins épaisse, se meut avec une vitesse moindre. Sur la surface de ce lit, ne peuvent alors que dominer les mouvements tourbillonnaires et le poli de la roche ne peut être égal qu'à celui de la roche du lit mineur.

Ces stries de percussion, de burinage, ce nouveau phénomène d'érosion, auquel il faudra donner un nom, constitue une puissante action d'érosion, d'élargissement du haut du versant du lit mineur. Il est évident qu'on doit le retrouver sur d'autres, rivières, pour autant, du moins, qu'elles présentent de suffisantes variations de débit, des roches encaissantes assez résistantes pour enregistrer l'action percutante, et pour autant encore que le sable en suspension est suffisant.

M. Emile Argand: Tous les géologues savent quelle part importante revient, dans l'érosion fluviale, à la «tactique» des tour-

billons, si complètement étudiée par M. Jean Brunhes. D'autre part, l'exposé de M. Maurice Lugeon, en signalant l'existence de nouvelles formes élémentaires, de stries allongées dans le sens du courant, soulève des questions théoriques dont l'intérêt est évident. Les marmites sont le résultat normal de l'érosion tourbillonnaire, mais les stries de Lugeon sont un effet linéaire. On est donc en droit de se demander si marmites et stries reconnaissent pour causes deux procédés d'érosion entièrement distincts, ou si, au contraire, ces deux familles de formes sont réductibles l'une à l'autre, comme deux effets d'une même cause, agissant dans des conditions différentes, deux termes extrêmes d'une même série morphologique. Ce point ne manquera pas d'être élucidé quand l'absence de formes intermédiaires sera devenue admissible ou quand leur présence aura été constatée.

M. J. Perriraz. Quelques observations sur la végétation en

1912 à Vevey et ses environs.

Les conditions météorologiques ont influencé d'une façon évidente les phénomènes de nutrition chez les végétaux. La très grande quantité d'eau tombée et une faible somme thermique ont empêché le développement normal des organes de multiplication chez certaines plantes. Nous citerons tout d'abord le cas des Tradescantia; habituellement les fleurs se forment normalement, cette année, une première série d'inflorescences ont donné quelques fleurs qui sont écloses les premiers jours de juillet, donc par le beau temps, mais la grande majorité ne se sont développées qu'à la fin de ce mois, par un temps pluvieux et froid; les organes floraux ont subi alors des malformations nombreuses. On pouvait assister à tous les passages entre les feuilles et les pétales, les étamines étaient souvent méconnaissables, quelquefois elles avortaient, fréquemment elles se transformaient en organes pétaloïdes. De nombreux cas nous ont donné la déformation complète de la fleur en un bourgeon foliaire. Ce dernier émettait à son tour une petite tige qui portait elle-même une seconde inflorescence à fleurs normales ou transformées. Quelques bourgeons étant tombés en terre, ils se sont immédiatement enracinés et ont formé de nouveaux pieds.

Les plantes ligneuses n'ont pu croître normalement quoique aucun signe extérieur ne décelât un défaut de nutrition; chez quelques arbres abattus, les racines et le bas des troncs présentaient des phénomènes pathologiques, tels les platanes de la place du Marché et de l'Hôtel d'Angleterre avec leurs bois rouge-bordeaux. D'autes plantes montrent encore aujourd'hui certains caractères anormaux. Les tilleuls, par exemple, ont gardé leurs fruits très tard, malgré la neige et les formidables coups de fæhn; bon

nombre d'entre eux les ont encore aujourd'hui. Plusieurs espèces d'érables et les frênes sont dans le même cas; les hêtres, dans plusieurs stations, ont non seulement gardé leurs fruits, mais sont encore feuillés. Les charmes présentent des phénomènes semblables. Les mélèzes de la région de Chamby sont restés jaunes jusqu'au milieu de décembre.

Les arbustes ont été surpris par les premiers froids et les feuilles sont restées fixées aux rameaux; c'est le cas pour le cornouiller sanguin, les cratægus, les viornes. A Chaux-de-Fonds, la plus grande partie des aubépines sont encore complètement feuillées. Les graines restées aux arbres, sont-elles normalement conformées? Bon nombre d'entre elles le sont, mais une certaine quantité ont l'embryon bien formé, tandis que les matières de réserve sont avariées ou manquent en grande partie; quelques fruits sont stériles.

M. Wilczek. Si les plantes annuelles et bisannuelles ont souffert l'an passé de l'humidité et du froid, les plantes vivaces, au contraire, y ont souvent trouvé leur avantage, après l'été trop sec et trop chaud de 1944. Jamais, par exemple, les fruits des conifères n'ont été si beaux que l'année passée. Le superbe Araucaria du parc de l'Hôtel Beau-Rivage, à Ouchy, dont les branches inférieures avaient été roussies par les chaleurs torrides de l'été 1941 et par l'absence de froid et d'humidité pendant l'hiver qui a suivi, a retrouvé la vie et la beauté grâce aux pluies froides de l'été 1942. Les plantes vivaces paraissent donc pouvoir balancer les effets des années trop chaudes et sèches par ceux des années trop froides et trop humides, et ne semblent pas souffrir de ces saisons anormales qui font tant de mal aux plantes annuelles et bisannuelles.

M. Faes fait circuler dans l'assemblée des Agaricus camerophyllus, cueillis le 40 janvier 1913, dans les bois au-dessus de Lausanne, et fait remarquer que l'an passé les agarics étaient aussi apparus à cette époque (3 janvier), alors que normalement ils ne sortent de terre qu'à la fin de mars.

M. Mercanton fait remarquer l'anomalie extraordinaire du mois de janvier 1913, telle qu'elle ressort des observations météorologiques faites au Champ-de-l'Air. Cette anomalie dépasse celle de l'année passée. Les chiffres donnés par M. Mercanton paraîtront dans les journaux.

# BULLETIN SCIENTIFIQUE

# PHYSIQUE

Prof. Sen. Augusto Righi. Nuove ricerche sulle rotazioni ionomagnetiche. Memoria letta alla R. Acc. delle Sc. dell'Ist. di Bologna nella Sessione del 16 febbraio 1913. Estratto della Serie VI, t. X, 1912-13 delle Memorie. Tip. Gamberini e Par-

meggiani. Bologna.

L'auteur avait déjà exposé dans ses précédentes publications la théorie du nouveau phénomène qu'il a appelé rotations ionomagnétiques. D'après cette théorie les dites rotations sont dues à ce que les trajectoires des ions ou des électrons prennent, sous l'action du champ magnétique, entre un choc et le suivant des formes courbes telles, que les directions des chocs sur le corps mobile par les ions d'un même signe s'inclinent toutes dans le même sens autour de lui. Mais, cette inclinaison en se produisant en sens opposés par les ions des deux signes, la rotation observée n'est en réalité qu'un effet différentiel, dû à la prépondérance, selon les circonstances, ou de l'action due aux ions positifs, ou de celle produite par les ions négatifs et par les électrons.

En pensant que si l'on pouvait éliminer l'action de l'une des deux espèces de ions on obtiendrait, à conditions égales, des effets plus énergiques, le professeur Righi eut l'idée d'électriser le corps tournant. Il est évident qu'en agissant ainsi on augmente l'effet des ions de signe contraire à ceux de la charge du corps mobile, celui-ci les attirant, pendant qu'il en résulte diminué ou même supprimé celui des ions ayant charge omonime qu'il repousse. En outre le corps mobile électrisé en fonctionnant comme électrode il ne sera plus nécessaire de faire intervenir une autre action ionisa-

trice indépendante.

C'est après avoir obtenu dans une expérience précédente les résultats prévus, que M. Righi a entrepris une étude soignée de la rotation ionomagnétique des corps électrisés, et c'est cette étude, avec quelques applications analytiques, que l'auteur relate dans ce Mémoire, grand in-4° de 27 pages avec 19 figures. Nous nous bornons à citer ici les titres des huit paragraphes: 1. Introduction. — 2. Appareils de démonstration. — 3. Trajectoire d'une

particule électrisée, entre électrodes cylindriques coaxiales, pendant l'action d'un champ magnétique. — 4. Comment le champ magnétique modifie le mécanisme de la charge. — 5. Expériences de confirmation. — 6. Expériences destinées à exclure l'intervention efficace d'un frottement entre gaz et corps mobile. — 7. Mesure du couple moteur. — 8. Considérations sur une possible théorie électronique des forces pondéromotrices électromagnétiques.

Th. T.

O. D. Chwolson. Lehrbuch der Physik, 4<sup>ter</sup> Band die Lehre von der Elektrizität, 2<sup>te</sup> Hälfte, 4<sup>te</sup> Abteil., mit. 444 Abbild., Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn 4943.

La maison Fr. Vieweg et fils continue la publication de la 2<sup>me</sup> édition allemande du classique traité de physique de M. Chwolson. Elle en est arrivée à la deuxième partie du tome IV qui contient la suite de l'électricité et traite plus spécialement du champ magnétique constant et du champ magnétique variable.

Nous avons déjà signalé, au fur et à mesure de leur apparition, les volumes antérieurs de cette excellente traduction qui met ce beau traité du savant russe à la portée de ceux qui ne peuvent le consulter dans l'original et qui leur rend par là un signalé service.

# MESURES DU COURANT ÉLECTRIQUE

# PASSANT DE L'ATMOSPHÈRE A LA TERRE

faites chaque jour à Fribourg, à 2 h. 30 du soir par M. le prof. Gockel

### JUIN 1913

Date	λ_	λ+	$\lambda^{+/}\lambda^{-}$	P.G.	Courant	
1	140	138	0.99	81 — 29		pluvieux
2	95	92	0.97	110	70	nuageux
3	139	178	1.28	1050 - 220		orage
4	180	173	0.96	138	147	orageux
5	183	125	0.68	-144 jus-		orage
				qu'à - 730		
6		_	_	< 40 .		orageux
7	148	154	1.04	84	85	nuageux
8	134	142	1.06	94	87	clair
9	158	164	1.04	53	57	couvert
10	158	152	0.96	81	85	nuageux
11	171	174	1.01	58	67	>>
12	166	156	0.94	37	40	couvert, pluvieux
13	164	165	1.00	69	75	nuageux
14	97	121	1.25	96	70	violent vent de nord-es
15	114	114	1.00	90	69	clair
16	138	143	1.03	47	44	orageux
17	179	124	0.69	+600 jus-		orage
				qu'à -580		
18	162	163	1.00	66	50	orageux
19	185	141	0.76	-110 jus-	_	pluvieux
			1	qu'à + 85		
20	223	236	1.06	44	69	æ
21	-			> -220	_	pluie dans le voisinag
22	111	111	1.00	67	50	pluvieux
23	-	-	_	_	_	nuageux
24	107	.96	0.89	60 - 250		pluie dans le voisinag
25	173	137	1.08	62	77	pluie faible
26	91	89	0.98	89	50	couvert
27	117	105	0.90	0 - 320	_	pluie
28	120	117	0.98	59	47	pluvieux
29	123	140	1.14	61	53	pluie faible
30	120	117	0.98	81	64	

### Abréviations

 $\lambda-=$  conductibilité par ions négatifs en unités éléctrostatiques  $\times$   $10^6$   $\lambda+=$   $\rightarrow$   $\rightarrow$  positifs  $\rightarrow$   $\times$   $10^6$  P.G. = gradient du potentiel en volt par mètre. Courant vertical, en unités électrostatiques  $\times 10^9 = (\lambda-+\lambda+) \times P.G$ .

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

### FAITES A

# L'OBSERVATOIRE DE GENÈVE

PENDANT LE MOIS

### **DE JUIN 1913**

- Le 1, pluie dans la nuit et à 7 h. du matin ; faible pluie dans la journée.
  - 2, éclairs dans la soirée.
  - 4, pluie le matin, à 1 h. et à 4 h. du soir.
  - 6, pluie dans la nuit.
  - 15, orage et pluie à 9 h. du soir.
  - 17, pluie à 7 h. du soir ; orage à 7 h. 45 m.
  - 18, orage à 8 h. du soir.
  - 19, pluie dans la nuit et à 10 h. du matin et à 10 h. du soir.
  - 20, pluie à 1 h., à 9 h. et à 10 h. du soir.
  - 24, averse à 7 h. 50 m. du soir.
  - 25, pluie dans la nuit, à 10 h. du matin, à 1 h. et à 4 h. du soir.
  - 26, pluie dans la nuit.
  - 27, pluie à 10 h. du soir.

# GENEVE - JUIN 1913

Рыты		9 to 1 to	25
PL	Hauteur	1	31.9
Durée	d'inso- lation	400004000340034x8341133340000000000000000000000000000000	257.7
	Moy.	\$ 5.6-6-8 x 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5	1
NÉBULOSITÉ	9 h.		6.1
NÉBI	1 p		0.6
	-1 h.		
	Vit. moy		5.39
	Dominant Vit. moy.		
VENT	9 h.	NESS SON NES	
Large .	1 h.	N N N N N N N N N N N N N N N N N N N	
,	7 h.	ESS	
	Max.		
+	BAROGRAPHE Min.   Max.	<b>『女につうさままないがあるのののからあまたながないがある。 『女につうさままられるのではないられるのにははつまらにも</b>	
рие 700mm	Ecart av.		+ 2.55
PRESSION ATMOSPHÉRIQUE	Moyenne 8 Obs.	# # # # # # # # # # # # # # # # # # #	29.74
ION ATA	9 h.	######################################	66.63
PRESS	1 h.	######################################	29.50
	7 h.	######################################	30.17
Jour	Bois	100040070001132123132333333333333333333333333	Mois

# GENÈVE - JUIN 1913

Jour			ľ	EMPERATURE	лис				FRA	FRACTION DE	E SATURATION	ATION EN	0 0 5		Tempér	Temper, du Rhone	Limnia
du mois	7 h.	1 h.	9 h.	Moyenne 8 Observ.	Ecart avec	Min.	Max.	7 h.	1 h.	9 h.	Moyenne 8 Obs.	Moyenne Beart av.	Min.	Max.	Midi	Ecart avec la normale	mètre
~	+16.0	+18.2	415.8	416.76	+ 1.42	+12.9	0 164	06	S.S.	25	X.	o/. -1	5	10	0	0	min.
25	15.4	19.8	19.8	17.60	+ 2.1.1	10.11	% 0.1%	£ 500	13	2 7	73	- +	2 10	000	1 12	۰ +	1350
က	17.3	23.8	17.8	18.51	+ 2.96	13.2	24.5	250	N.C.	17	22	***	000	. 7.	2 2	· - +	1340
4	2.8	16.2	x. 11. x.	15.64	- 0.00	15.5	18.4	% 0%	35	17	23	×	07	06	14.0	- 0.1	28.5
ŭ.	14.6	17.3	15.x	15.27	0.56	10.01	20.3	27	02	23	17	-	10	16	13	+	1415
9	13.2	17.6	12.0	14.24	07.1 -	9.7	18.5	33	91	61	61	6 -	33	ž	13.0	- 1	1160
-	12.9	15.7	1.1.2	13.36	02.30	0.0	18.51	0.1	36	55	55	<u>C</u> [-	31	2	13.4	0.7 -	1165
oc :	2.5 2.5 3.5	17.9	2) : 20 :	15.65	- 0.52	2:5	24.5	ŝ	55	255	65	10		06		:	1195
ာ္	2.07	25.00 25.00 25.00	0.81	18.1.1	+ 1.86	13.0	3.4.3 €	26	50	7.0	9-9	·O	20	80	13.0	- 1.6	1165
07;	F. C.	× 500	19.4	18.29	+ I.90	10.0	26 55	23	 	:98:	5.	5. T	<u>es</u>	ž	15.5	+ 0.7	1475
17	18.0	23.5	S. 7.1	19.21	+ 2.71	13.5	x . 1. x	57	3	57	91	-24	21	1.1	15.0	+ 0.1	1430
2 :	6.11	23.5	19.0	18.64	+ 2.03	13.0	30 O	200	37	54	1.3 X	??  -	37	.92	10.01	÷ 0.5	1430
5 7	15.4	22.2	17.4	1.0 81	+ 1.33	×	£5. 10.	131	10	65	50	11-	36	100	0.61	- 0.1	1440
1 '	20.0x	19.00 E	2.3	16.81	- 0.01	0.1	× .	53	55	61	55	10	555	£	11.5	- 0.7	1455
15	14.2	19.7	30°5	66.99 9.30	+ 0.07	×.	?? ??	0.0	520	99	99		00	06	ļ	1	1440
01	17.4 10.4	23.0	0.8	19.15	+ %.T3	13.0	25.2	7	÷	36.	6:9	7	24	33	17.5	+ 2.1	1450
7 .	18.0	×	2.5	20.41	+ 3.30	14.0	30.3	0.2	433	7.	65	ا د	34	1%	18.0	+ 2.5	150
× ;	16.0	T : 22	x :	19.41	+ 2.20	13.0	20.5	200	200	57	99	1	30	?G	18.5	6.5+	1160
61	17.9	22.0	18.	18.51	+ 1 21	14.8	??	92	10	2	7	+	×.	XX.	18.5	7. ?!	1155
025	20.00	10.7	2.8		1.54	0.11	19.0	83	9%	88	×.	<del>+</del>	S.S.	0.6	17.0	+ 1.3	1155
73 6	16.0	4.7	2. S	99.83	- 3.85 - 3.85	o.	20.0	53	13	7	65	1 10	43	X	17.5	+ 1.6	1460
2 3	15.4	X 3	15.2	13.96	19.6	x :	× :	0'	-10	£	6.1	· •	11	X	1	1	1525
0.0	# ? 2 L	70° €	10.0	15.25	01.3 	9.7	0.13		4:	£	63	1	×	.9	15.5	0.0	1505
 	7.01	0.6%	10.0	00.71	4 0.12	12.0	20.3	9;	7	20.	659	0	22	<del>y</del>	17.5	+ 1.3	165
200	2.1.2	0.27	0 ?	10.01	10.01	0.01	0.01	7 .	2 (	7. 5	7.0	01	19	×.	0.7	1:0+	1505
5 5 7	2 7	0.01	9	11.010	9 - C	0.0	0 0 0 7	# E	77	3 :	9;	+	2	T.C.	[5, 5]	6.0 -	15.7 17.7 17.7 17.7 17.7 17.7 17.7 17.7
2	2:3:0	1.0	7 6	14.00	10.00	N :	21.2	- 1	?	3	19	ာ ၂	330	?? ;;	16.5	0.0	<u> </u>
000	10.01	10.01	0.07	14.70	1 5.50	Z :	2. 2	22	£ 1	000	G. :	9	30	92	le.5	- 0.1	1.75
Ç €	200	10.00	10.4	10.17	28.1 -	2.11	22.0	ž.	?? ?:	111	S.	-	-	·2	1	-	1365
000	11.0.0	c.u>+	+19.2	417.03	×0.1	+12.2	+31.5	250	ž.	92	2,0	-	33	2	16.5	C .	1405
					=   =		- -										
Mois	+15.08	<del>1</del> 19.86	+16.53	+16.58	- 0.23	+11.17	+32.36	53	51	67	99	1			15.90	- 0.50	THE
								-						_			

# MOYENNES DE GENÈVE. — JUIN 1913

Correction pour réduire la pression atmosphérique de Genève à la pesanteur normale : - | 0 mm.02. — Cette correction n'est pas appliquée dans les tableaux.

## Pression atmosphérique : 700 mm +

	1 h. m.	4 h. m.	7 h. m.	10 h. m.	1 h. s.	4 h. s.	7 h. s.	10 h. s.	Moyennes
	1010	mm	mm	mm	111111	101 101	101111	111111	103.011
Ire déc.	29.40	29.16	29.59	29.24	28.90	28.62	28.61	29.65	29.15
2e »	30.02	29.96	30.32	39.46	29.47	28.87	29.35	30.05	29.78
3e »	30.35	30.30	30.60	$30 \ 50$	30 13	30.00	29.89	30.64	30.30 -
Mois	29.92	29.81	30.17	29.97	<b>2</b> 9 <b>5</b> 0	29.17	29.28	30.12	29.74

### Température.

	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ire déc.	+13.23	+11.83	+14.95	+17.70	+19.31	+19.70	+18 39	+15.68	+16.35
2e »	14.71	13.48	16.80	19.60	21.86	22.85	19.90	17.22	18.30
3° »	11.70	40.90	13.50	16.40	18.41	18.93	$16\ 56$	14.24	15.08
Mois	+13.21	+12.07	+15.08	+17.90	+19 86	+20.49	+18.28	+15.71	+16.58

# Fraction de saturation en 0/0.

9.	>>	00	00		- 01	98.7	40	0.0		00
30		80	85	73	54	47	48	59	69	65
20	>>	77	81	69	58	52	48	58	73	65
100	décade	78	83	78	64	54	54	59	69	67

Dans ce mois l'air a été calme 283 fois sur 1000.

Le rapport des vents 
$$\frac{\text{NNE}}{\text{SSW}} = \frac{63}{52} = 1.21$$

# Moyennes des 3 observations $(7^h, 1^h, 9^h)$

	sphérique	29.87 5.7
	$\frac{7+1+9}{3}$ $\frac{7+1+2\times 9}{3}$	
	4 aturation	

### Valeurs normales du mois pour les éléments météorologiques, d'après Plantamonr:

Taneamout.	
	mm
Press. atmosphér (1836-1875)	727.19
Nébulosité (1847-1875).	5.4
Hauteur de pluie (1826-1875).	76mm.0
Nombre de jours de pluie, (id.).	11
Température moyenne (id.).	+16°.81
Fraction de saturat. (1849-1875).	

# Observations météorologiques faites dans le canton de Genève Résultats des observations pluviométriques

Station	CÉLIGNY	COLLEX	CHAMBEST	CHATRLAINE	SATIGNY	ATHENAZ	COMPLATEREN
Hauteur d'eau en mm.	50.0	48.4	27.7	32.2	25.2	37.9	42.0
Station	VEYRIER	OBSERV	ATOIRE	COLOGNY	PUPLINGE	JUSSY	HRBAFZIA
Hauteur d'eau	34.2	31	.9	35.9		30.6	48 1

Insolation à Jussy: 189.2

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

F-ITES AU

# GRAND SAINT-BERNARD

PENDANT LE MOIS

### **DE JUIN 1913**

Les 1 et 3, brouillard, pluie et très fort vent.

le 2, très fort vent.

les 4 et 5, pluie.

6, 16, 18, 19, 20 et 21, pluie et brouillard.

9, 11, 12, 13, 15, 24 et 29, brouillard.

22, 25 et 27, brouillard, neige et violente bise.

le 26, violente bise et neige.

les 28, 29 et 30, violente bise.

# GRAND SAINT-BERNARD - JUIN 1913

Jour		Pression	HON AT	ATMOSPHÉRIQUE	QUE 500mm	+ աա				VENT			NË	NEBULOSITE	TÉ	Pluie	Neige
du	7 h.	1 h.	9 h.	Moyenne 3 Obs.	Ecart av. la norm.	BAROGRAPHE Min.   Max.	аарие Мах.	7 h.	1 h.	- 9 h.	Dominant	nt 7 h.	. 1 п.	9 h.	Moyenne 3 Obs.	Hauteur (24 h.)	Hauteur (24 h.)
	mm.	nım.	mm.	mm.	nım.	mm.	_		_			_	_	_		mm.	cm.
7	6.79	68.3	69.5	68.5	x. ↔	67.7	_	SW.	3 SW.	3 SW.	2 SW.	3 10	10	10	10		
© ≥	69.3	9.69	70.1	69.7	+ 3.9	69.1	_	SW.	2 SW.	0 SW.	3 SW.	2 10	_	_	팩	:	:
33	70.5	71.3	71.9	71.2	+ 5.3	70.4		SIL	SW.	3 SW.	1 8.11.	20	10	10	10	9.4	:
-	70.7	70.07	6.69	70.3	+ 4.3	69.3	_	SIII.	2 SW.	2 SW.	1 SW.	201	10	10	10	16.5	:
10	68.9	68.7	68.8	68.8	× ??	68.6		SW.	ISW.	I SW.	1 SW.	G	10	??	( -	3.7	:
9	67.8	67.4	67.5	67.6	1.5	67.4	68.3	SW.	I SW.	S NE.	1 SW.	0 ا	×	01	6	:	:
į –	67.5	68.3	69.7	68.5	e: ≈ +	67.5		ZE.	NE.	Z NE.	NE.	1 10	رن 	)	7	:	:
s	70.2	70.3	70.4	70.3	<b>1.</b> 0.+ +	70.0		SW.	I NE.	O NE.	0 calme	9		0	0		•
0	70.4	9.02	7.07	70.5	+ 4.2	70.4		NE.	NE.	ONE.	0 calme	10	_	10	6	:	:
10	70.4	70.8	71.1	20.8	+ 4.4	70.4	_	ZE.	ONE.	ONE.	0 calme		_	<b>3</b>	_		•
11	70.3	70.5	70.5	70.3	+ 03.x	x. 69	_	ZE.	I NE.	I NE.	O NE.	1 0	n	10	7	:	:
25	69.5	69.8	6.69	69.6	+ 3.0	69.5	_	NE.	NE.	SNE.	ONE.	1 10	Ô	10	0	:	:
55	70.1	10.4	11.0	70.5	×. ∵ +	0.02	-	NE.	INE,	≥ NE.	ONE.	1	-	10		:	
14	70.6	71.3	72.5	71.5	4.00	70.51		NE.	ONE.	OSW.	0 calme	0	_	70	~>		:
Ις	72.3	73.6	73.6	72.5	+ 5.7	33.53		SIII.	1811.	I SW.	1 SW.	1 10	.0	ಣ	9	:	:
16	72.1	7.5.1	73.0	72.1	+ 5.3	7I.6	-	SII.	I SW.	ONE.	0 calme	10	0	_	+	4.1	:
	71.1	7].1	7].33	71.2	+ 4.2	71.0		NE.	0 SW	I SW.	0 calme	perrori	9	6	10	:	:
1.8	70.3	70.1	70.6	70.3	+ 3.3		_	ZE	ONE.	ONE.	l calme	0	-1	10	.0	1.1	:
19	70.0	70.0	0.07	20.0	4.2.9	69.3	_	NE.	ONE.	INE.	NE.		ì-	07	1-	9.5	:
50	68.0	67.9	67.4	67.8	9.0 +	e. 99	_	NE.	ONE.	1 NE.	NE.	1 10	10	10	10	8:4	:
18	65.6	00.3	67.7	66 5	1.0 -	0.5.0		NE.	I NE.	S NE.	NE.	1 10	×	10	o,	0.€	:
ç; ;;	65.6	67.1	0.89	6.6.9	- 0 ·	65.6	_	ZE.	SNE.	N NE	S NE	3	10	10	10	14.3	15
£ 22	68.3	69.5	c.01	f: 69	1 2.0	08.3		NE.	Z Z	I NE	INE.	0 , <del>1 ,</del>	0 ,	٥,	٥ ;		:
<del>,</del>	1.69	x : (3)	0.00	69.3	+	x			Z.	NE.	INE.	0,	€,	9;	07	5.I	:
3 3	0.00	01.0	5.65	64.4		63.5	2.0	7		N.	3. N.	2 0	9	07	0,7	55.0	Э
20	2.10		2.00	06.3	1.5	03.7	•	NE.	TNE.	T. I.	TINE.	⊅ .	0	0	r. :	0.0	7
27	0.10	67.9	0.83	67.1	+ 0.1	67.5		NE.	3 NE.	SNE.	Z.	3 10	X.	10	ъ:		:
ر جر	67.0	58.X	10.4	68.7	0.1 +	67.0		NE.	3, NE.	3 NE.	SNE.	3 IO	Ċ	10	Э. -	0.0	:
5,	0.07		1.11	71.3	+ 3.5	20.2	_	NE.	SZE.	SNE.	FINE.	20	x	ಣ	( -	:	:
98	9.03	2.69	69.	€9.4	+ 1.6	69.1	70.6	NE.	SNE.	TNE.	Z NE.	3 10	0	0.		:	:
											=	_	_				
Molx	69.04	69.37	69.76	69,39	×6. 5.							- 1	- 41 70 - 30	7. ]	6.7	0.86	Z.
		. 1								_	=			_	_		
													١	١			

# GRAND SAINT-BERNARD - JUIN 1913

						_	_				_	_												_			_		_	_		_			_,
	Max.		100	0	30	C.	90	ž.	100	100	X.	100	27	100	100	G:	66	100	100	9:	100	100	Z.	100	100	3.	100	100	100	100	100	100	100		
6/0 N3	Min.		5	Ξ		-		1-	I	<u> </u>	66	6.1	33	3	6.1	330	30	46	·	5.5	35	17	Ý.	3	3	1- -	200	<i>7.</i>	6.1	. <u>~</u>	57.5	:3	1-		
SATURATION	Moyenne 3 Obs.		100	1-	1 1 2	10	Ž.	35	57	X.	8	5.00	96	?!	16	33	57.	83	X.	5:	6.	Ĩ.	Ş.	33	66	10	17	7.	X.	95	17.	0.6	86	37	
DE	9 h.		100	19	i i	0,	100	5-6	100	91	33	100	96	100	100	66	56	X.	200	×5.	100	66	3730	96	100	7.	G:	£.	3.5	55	100	87	76	~ ~	
FRACTION	1 h.		160	6.1	3 5	23.	100	027	45	32	33	755	ij	52	76	7-0	22	20	7.5	:00	Ţ,	:3	95	ŝ	75	90	0.1	70	69	83	99	龙	.co	0.7	
The second second	7 h.		100	16	00	000	94	96	7.1	100	33	36	36	56	96	57	H	100	100	33	63	1-	~6	100	100	65	% 10.	98	100	100	100	100	100	R	
	Maximum	=	+ 30		- 10	0.0	?∻	₩ ₩.	5.1	3.6	10.8	30°	12 5	10.3	7.0	8.6	14.1	11.3	11.3	11.3	10.0	10.3	6.9	?? ee	7.8	.c.	0.%	4.0	0.5	7.	0.3	G. S.	+ 5.1	+ 6.93	
	Minimum	0	9.5		(1)	- :		+ 0.1		90 80 1		+ 3.0	0.3	4.6	÷ ÷	2.0	30.55	÷.	??	5.1	4.6	0.4		0.0	0.3	- 1.4	~ ~ ~		x; ??	- 3.0	37	1.7	9.0	+ 1.06	
1E	Ecart avec la normale	0	+ 0.0	66 +		0 to	7.0	- 1.0	6.1 -	1	÷ ; ; ; +	+ 1.3	0°F +	∞. ?≷ +	÷ 0.3	+ 1.6	+ ±.3	+ - - - - -	+ 1.5	+ ∞.∞	9 ≈ +	+ 2.0 +	+ 0.1	e	- 50°-4	9.0 -	f.0 +	7:7	5.3	5.7	5.5	1 20	***	0.51	
TEMPÉRATURE	Moyenne 3 Observ.	0	4	0.20	2 7	<b>₹</b> 0		7:?	+ 1.3	- 1.1	+ 5.6	4.7	7.6	6.5	4.0	5.5	80.80	5.9	5.7	7.1	7.0	6.5		+ 0.4	$\overline{}$	÷.÷.	Ü	9.0 +	0	0.0 -	0.0	+ 1.0	+ 1.9	8.58 +	
	9 heures	o	∞.∞			0.5				8.0	+ 5.1	3.2	6.2	3.9	3.0	3.4	6.8	5.0	6.2	ت. دخ	6.4	4.0		+ 0.3					_	- 1.3		_	C/S	+ 3.62	
	1 heure	o	+ 3.6	× ×	10	0 0	0.8	ა. ა.	o. ∞	1.3	8.6	2°8	11.6	8.8	F.9	©? ∞	13.0	s.s.	8.6	10.4	9.3	7.6	s.c	1.5	1.0	ار دن:	7.1	o.} ∞	1.6	1.5	1.7	 	+	1 5.85	
	7 houres	o	+ 3.6	65	2 00	0.0	3.0	1.2			+ 2.6	0.8	5.0	6.8	2. 3.	5.0	5.0	₹.2	ლ•∂	s.c.	6.9			0.0							©? ©? I			4 2.20	
Jour	mois	-	_	G.	00	> -	<del>-1</del> 4	10	Ģ	7	x	6	10	11	13	13	14	151	16	17	18	19	20	21	33	53	<del>.</del>	25	56	22	28	68	30	Mois	-

# MOYENNES DU GRAND SAINT-BERNARD. - JUIN 1913

Correction pour réduire la pression atmosphérique du Grand Saint-Bernard à la pesanteur normale : — ()<sup>mm</sup>.22. — Cette correction n'est pas appliquée dans les tableaux.

	Pression atmosphérique : 500 mm					Fraction de saturation en $^{0}/_{0}$			
		7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne
] re	décade	69.36	69.50	69.96	69.61	80	72	88	80
20	>>	70.40	70.58	70.75	70.58	76	64	94	78
3e	»	67.35	68.02	68.58	67.98	92	71	94	87
7	lois	69.04	69.37	69.76	69.39	83	70	92	82

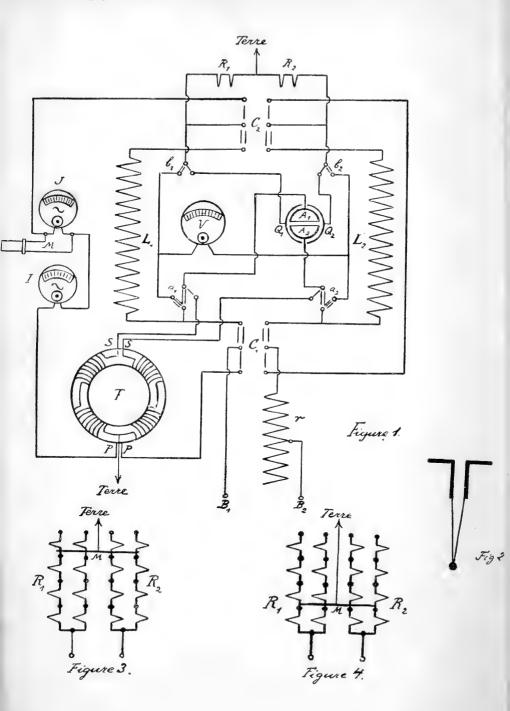
			Température.				Moyenne.			
		7 h. m.	1 h. s.		9 h. s.		7+1+9 7+1+2			
				1 11. 8.	, II. a.			8		4
1re décade	- +	2.36	+	5.41	+	2.72	+	3.50	+	3.30
2e »	+	4.88	·	8.86		4.64		6.43		5.76
3° »		0.38		3.27		0.51		4.13		0.98
Mois		2.29	+	5.85		2.62	+	$3.58 \pm$	+	3.35

Dans ce mois l'air a été calme 244 fois sur 4000

Le rapport des vents 
$$\frac{NE}{8W} = \frac{92}{36} = 2.55$$

# Pluie et neige dans le Val d'Entremont.

Station	Martigny-Ville	() raières	Bourg-St-Pierre	St-Bernard
Eau en millimètres	46.6	39.2	63.9	98.0
Neige en centimètres				28



•

•

.

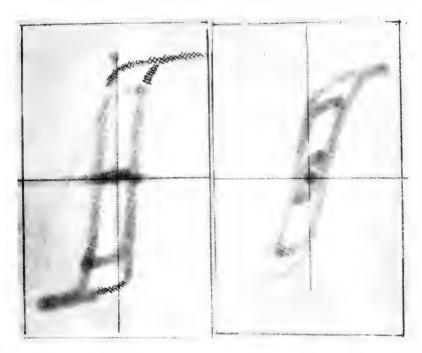


Fig. 6.

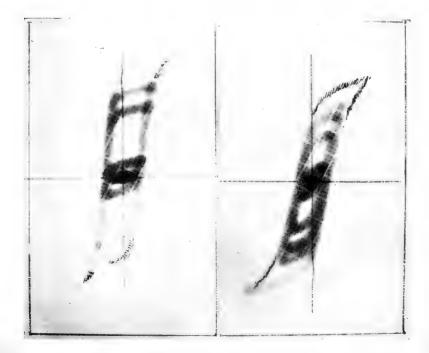
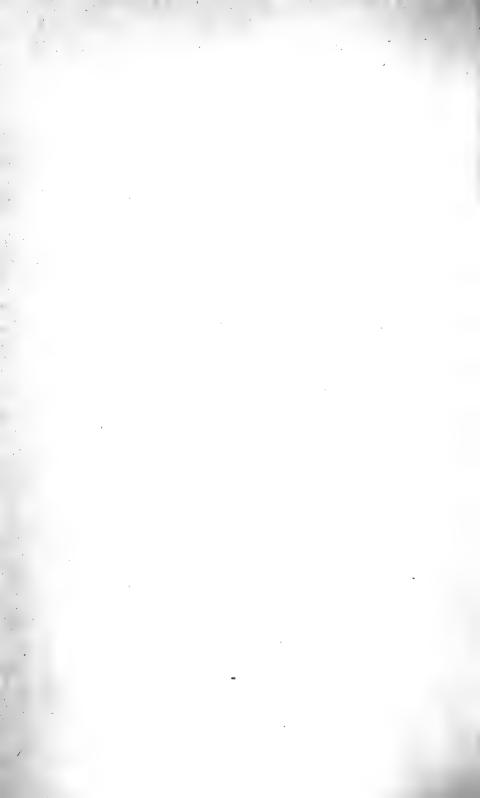


Fig. 7.



## NOTE PRÉLIMINAIRE

SUR LA

# DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS CRITIQUES

DU

# MÉTHANE

PAR

### Ettore CARDOSO

I. — Nous avons tout récemment publié les résultats des mesures que nous avons effectuées dans le but de reviser les éléments critiques des gaz <sup>1</sup>. Ces mesures avaient été limitées aux gaz liquéfiables en raison des difficultés toutes particulières que l'on rencontre quand on veut réaliser de très basses températures constantes. Depuis lors ayant pu, après nombre d'essais infructueux, mettre au point un appareil cryostatique simple et très constant <sup>2</sup>, nous avons entrepris une série de recherches dans le but de mesurer avec précision des éléments critiques, ainsi que quelques autres constantes naturelles importantes, de quelques gaz permanents.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Journ. Chim. Phys. X, 1912, p. 487 et Archives XXXIV, juillet 1912.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Il existe des cryostats où l'on met à profit la température de fusion d'une substance pure. (Voir en particulier le beau travail de Timmermans, *Proc. Roy. Soc. Ed.* XIII, n° 25, 1912.) Ces appareils, extrêmement constants d'ailleurs, ne sont pas réglables et ne fournissent qu'un nombre limité de points (souvent éloignés) de l'échelle des températures. De tels cryostats seraient en particulier absolument inutilisables pour la détermination d'une température critique, car on sait que dans ce cas il faut pouvoir réaliser toute une série de températures très voisines assez rapidement.

Le gaz sur lequel nos premiers essais ont porté est le méthane.

- II. L'appareil cryostatique que nous avons établi est constitué essentiellement par un récipient à double paroi contenant un liquide difficilement congelable servant de bain (tel que pentane pour thermomètres, mélange éther + toluène, etc., etc.) plongeant dans un vase Dewar non argenté, contenant de l'air ou de l'oxygène liquides. La double paroi du récipient intérieur est remplie d'hydrogène dont la pression peut être réglée au moyen d'un robinet convenablement disposé) dans le but de faire varier la conductibilité 1 de cette double paroi. Avec un tel appareil on constate que pour certaines conditions expérimentales il s'établit un régime assez stable de la température du bain. Les faibles variations de la température du bain sont compensées en augmentant ou diminuant convenablement le débit du courant d'air qui barbotte à travers le bain pour en uniformiser la température. L'appareil dont nous venons de donner le principe permet d'obtenir des températures constantes au 1 ne de de ré 2.
- III. Les dispositifs de compression et de mesure des pressions que nous avons utilisés étaient en tout pareils à ceux qui avaient servi à nos mesures sur les gaz liquéfiables, sauf que le tube laboratoire, au lieu d'être vertical, était doublement recourbé de façon à ce que son extrémité, soigneusement graduée et calibrée, pût plonger dans le cryostat.
- IV. Toutes les mesures du volume du liquide et de la vapeur saturée, nécessaires à la détermination des densités des deux phases (en vue de la détermination de  $d_c$ ) étaient effectuées en faisant pénétrer le tube laboratoire assez bas dans le cryostat pour que le mercure (gelé fût immergé dans le bain

La variation de la conductibilité que l'on observe est dûe aux courants de convection qui se produisent dans l'hydrogène.

 $<sup>^2</sup>$  L'appareil a été expérimenté entre  $-60^\circ$  et  $-150^\circ$ . Nous nous proposons de l'étudier à de plus basses températures en choisissant un liquide convenable comme bain.

sur une longueur de 4 à 5 cm. au moins. On réalisait ainsi un tube de Natterer dont toutes les parties se trouvaient rigoureusement à la même température. Pour les mesures des tensions de vapeur et de  $p_c$  nous avons au contraire laissé le mercure en dehors du cryostat pour que la pression fût communiquée au manomètre à azote.

V. — Le CH<sup>4</sup> utilisé, préparé par la méthode de Grignard, a été purifié par voie chimique puis fractionné dans le vide dans des appareils entièrement en verre soudé, à la suite desquels était soudé le tube laboratoire en vue du remplissage.

La pureté de l'échantillon que nous avons préparé a été contrôlée par compression isotherme à différentes températures en faisant varier dans de très larges limites les volumes des deux phases. Nous n'avons pas pu déceler  $^1_{\ 100}$  d'atmosphère d'écart entre le début et la fin de la liquéfaction. C'est une preuve incontestable de la pureté parfaite de l'échantillon de  $\mathrm{CH}_4$  que nous avons étudié.

VI. — La température critique de cet échantillon a été trouvée égale à —82°85 (190°15 absolus) et la pression critique à 45,60 ° atmosphères.

Pour déterminer la densité critique nous avons mesuré les densités des phases coexistantes  $^{\circ}$  de l'échantillon sur une grande étendue de température, et nous avons poussé les mesures jusqu'à un degré environ du point critique  $^{\circ}$ . Ces mesures, très régulières, ont fourni un diamètre nettement rectiligne qui, extrapolé jusqu'à  $t_c$ , a donné 0,1623 pour valeur de la densité critique.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ces valeurs sont différentes de celles données par Olszewski ( $-81^{\circ}8$  et 54,9 atm.). Dans nos mesures de  $t_c$  nous avons eu la surprise de ne jamais observer d'opalescence critique.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> La masse du gaz était calculée en partant des conditions de température et pression relatives au remplissage, en tenant compte de l'écart à la loi de gaz parfaits.

 $<sup>^3</sup>$  Ces mesures ont été effectuées comme pour SO $_2$  (Cf. C. R. 153, 257, 1911 et  $Arch.\ d.\ sc.\ phys.\ et\ nat.\ XXXIV,\ août\ 1912)$  en agitant la phase liquide.

100 NOTE PRÉLIMINAIRE SUR LA DÉTERMINATION, ETC.

Nous aurons l'occasion de revenir très prochainement sur les mesures dont nous venons de donner les résultats. A cette occasion nous ferons connaître tous les détails expérimentaux ainsi que les tensions de vapeur et les densités des deux phases de  $\mathrm{CH_4}$ .

C'est avec un réel plaisir que nous remercions M. le prof. Ch.-Eug. Guye pour l'hospitalité large et bienveillante qu'il nous a offerte dans les laboratoires dont il est le Directeur.

> Institut de Physique de l'Université. Genève, le 21 juillet 1913.

#### DE LA

# PYROÉLECTRICITÉ

ET DE LA

# PIEZOÉLECTRICITÉ

PAR

#### Edouard RIECKE

- I. Pyroélectricité de la Tourmaline
- 1. Electricité permanente de la Tourmaline

Il y a deux méthodes différentes, la méthode de Gaugain ¹ et la méthode de Riecke ² pour l'étude quantitative des phénomènes pyroélectriques de la tourmaline. Gaugain entoure les deux extrémités de la tourmaline d'enveloppes conductibles, dont l'une est mise à la terre et l'autre reliée au bouton d'un électroscope, qui se compose d'une feuille d'or unique, suspendue verticalement, vis-à-vis de laquelle est placé un conducteur métallique relié à la terre. Aussitôt que la quantité d'électricité développée par le refroidissement de la tourmaline a atteint une certaine valeur qui dépend des mesures de l'électroscope, la feuille d'or vient rencontrer le conducteur métallique, et il s'en suit une décharge spontanée de l'électroscope. Le nombre de ces décharges spontanées qui ont lieu pendant le refroidissement total, donne en unités arbitraires la mesure

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Gaugain, Ann. de Chimie et Phys. 1859, 57, p. 5.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Riecke, Ann. d. Phys. u. Chem. 1886, 28, p. 43.

102 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIEZOÉLECTRICITÉ de la quantité totale d'électricité développée. Les résultats des expériences de Gaugain sont définis en deux lois qui sont les suivantes:

- 1. La quantité d'électricité développée par une tourmaline est proportionnelle à sa section et indépendante de sa longueur.
- 2. La quantité d'électricité que développe une tourmaline lorsque sa température baisse d'un certain nombre de degrés est indépendante du temps pendant lequel l'abaissement de température s'est produit.

La méthode de Riecke consiste, après avoir enlevé la tourmaline de la boîte sèche, à la suspendre librement au-dessus du bouton d'un électroscope à feuilles d'or et d'en suivre la divergence. Au premier moment, lorsqu'on vient de sortir la tourmaline, on n'observe jamais de divergence. Elle se développe petit à petit pour atteindre un maximum et retomber à zéro. La valeur du maximum et le temps qu'il met à se produire dépendent de la température initiale, de la rapidité du refroidissement, de la conductibilité de la surface de la tourmaline et de l'espace qui l'entoure. L'influence de la conductibilité se fait spécialement remarquer lorsque la charge se met à décroître. Dans de l'air absolument exempt de poussière, sec et un peu raréfié, il a été possible d'observer encore après 24 à 30 heures la charge polaire de tourmalines qui se refroidissaient de 1/2 degré par rapport à l'air ambiant dans l'espace de 36 à 60 minutes 1. Cette observation confirme une hypothèse émise par William Thomson 2 (lord Kelvin), d'après laquelle la tourmaline serait un corps électrique d'une manière permanente, de même qu'un aimant d'acier est un corps magnétique d'une manière permanente. La masse de la tourmaline posséderait intrinsèquement la même espèce de polarisation électrique, celle que produisent dans un isolant des forces électriques extérieures. Nous admettons par conséquent qu'à chaque molécule de la tourmaline appartiennent deux pôles électriques avec des charges égales mais de sens contraire, et que la ligne

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Riecke, Ann. d. Phys. u. Chem. 1887. Vol. 31, p. 889.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Maxwell, Treatise Art. 58, p. 36.

ces conditions la tourmaline se refroidit de la température t, de la caisse sèche jusqu'à la température  $t_{\scriptscriptstyle 0}$  de l'air ambiant, elle présenterait une charge électrique constante des deux pôles dont la valeur, comme on le voit facilement, serait égale à la différence des charges  $I(t_0)$  -  $I(t_1)$ , c'est-à-dire égale à la différence des charges équivalentes aux températures to et t.. L'hypothèse que la surface de la tourmaline et l'espace qui l'entoure sont complètement isolants constitue un cas limité dont on peut approcher jusqu'à un certain point, mais qu'on ne peut jamais atteindre complètement. En réalité, il se développe à la surface de la tourmaline, et dans l'espace qui l'entoure des courants de conductibilité aussitôt que les deux électricités libres et de sens contraire apparaissent aux extrémités de la tourmaline. Ceux-ci occasionnent une perte continuelle de la charge libre. Au commencement du refroidissement, le développement de l'électricité moléculaire l'emporte sur la perte par conductibilité, et il arrive un moment où ils se compensent exactement; c'est à ce moment-là que la charge libre de la tourmaline atteint son maximum, et c'est à partir de ce moment que la perte d'électricité libre est plus forte que la quantité d'électricité qui se forme. Celle-ci devient d'autant plus faible que la tourmaline s'est refroidie davantage, et tombe à zéro lorsqu'elle a atteint la température de l'espace ambiant. La charge libre qui subsiste encore se perd par conductibilité, et à la fin, la couche superficielle A possède de nouveau en chaque point la même densité, mais de sens inverse que la charge équivalente I; la charge libre de la tourmaline a disparu et celle-ci apparaît de nouveau comme un corps non électrique.

### 2. Relations quantitatives

Nous allons chercher dans ce qui suit à donner une forme mathématique précise aux phénomènes que nous venons d'exposer. Représentons-nous le prisme de tourmaline tronqué à ses deux extrémités par des surfaces perpendiculaires à l'axe. Prenons la direction de cet axe, dans le sens de l'analogue à l'antilogue, comme axe des X d'un système de coordonnées rectan-

de la pyroélectricité et de la piezoélectricité 105 gulaires. Supposons que les pôles des molécules électriques soient placés de telle façon que la ligne qui relie le pôle négatif au pôle positif coı̈ncide avec la direction de l'axe des X, et que par conséquent le pôle positif est tourné du côté de l'extrémité antilogue. Considérons un petit élément de volume  $dv = dx \cdot dy \cdot dz$ . Soit z le moment électrique causé dans l'unité

Interiorise anthogue. Considerons un petit élément de volume  $dv = dx \cdot dy \cdot dz$ . Soit z le moment électrique causé dans l'unité de volume à la température t par la polarisation moléculaire. Le moment dans l'élément de volume dv sera égal à  $z \cdot dx \cdot dy \cdot dz$ . On peut se représenter que le moment est dû à deux charges électriques de sens contraire de la valeur  $z \cdot dy \cdot dz$ , situés sur les surfaces de l'élément. Il s'en suit que les densités des charges équivalentes sur les surfaces de la tourmaline sont égales à z, soit au moment électrique de l'unité de volume, et la charge électrique positive se trouve à l'extrémité antilogue de la tourmaline.

Soit  $t_0$  la température de l'air ;  $\Theta$  l'excédent de température à l'intérieur de la chambre sèche ; le temps sera compté à partir du moment auquel la tourmaline aura été sortie de la chambre sèche soit  $\theta$  l'excédent de température de l'intérieur de la tourmaline sur l'air ambiant au temps z. On a alors :

$$\theta = \Theta e^{-az}$$
.

a désigne le coefficient de refroidissement de Newton. Celui-ci dépend de la surface O de la tourmaline, de sa masse M, de sa chaleur spécifique C et du coefficient h de la conductibilité thermique extérieure. L'on a d'ailleurs :

$$a = \frac{Oh}{CM}$$
.

Pour la diminution de température qui aura lieu pendant le temps dz on aura :

$$d\theta = -a\Theta e^{-az} dz.$$

Considérons maintenant le changement que la charge superficielle équivalente de la tourmaline subit pendant le refroidissement. Pour plus de clarté, nous nous en tiendrons aux rapports de l'extrémité antilogue. Supposons qu'au temps z l'excédent de température ait la valeur  $\theta$ ; en même temps soit  $\varepsilon$  la

densité électrique à l'extrémité antilogue de la tourmaline. Considérons à l'intérieur de la tourmaline un certain nombre de molécules, voisines les unes des autres qui pour l'excédent de température  $\theta$  remplissent l'élément de volume dv. Le moment électrique de cet élément de volume sera alors donné par  $\varepsilon dv$ . Le moment de l'unité de volume peut varier lorsque la température change, en raison de trois causes différentes :  $1^{\circ}$  à cause d'une contraction ou d'une dilatation ;  $2^{\circ}$  par suite d'une influence de la température sur la grandeur du moment électrique moléculaire ;  $3^{\circ}$  par suite du changement de la force que chaque molécule électrique exerce dans l'espace occupé par la molécule voisine.

Considérons d'abord l'influence de la contraction ou de la dilatation. Soit  $\alpha_1$  le coefficient de dilatation de la tourmaline dans la direction de l'axe principal; soit  $\alpha_2$  le coefficient dans la direction perpendiculaire. Si l'excédent de température croît de  $d\theta$  le nouveau volume occupé par les molécules que nous considérons aura la valeur:

$$dv' = dv \{ 1 + (\alpha_1 + 2 \alpha_2) d\theta \}.$$

Le volume dv contiendra le même nombre de molécules que le volume dv. Le moment électrique de dv est par conséquent le même que celui de dv. Si donc le moment électrique de l'unité de volume est égal à  $\varepsilon + d\varepsilon$  pour la température  $\theta + d\theta'$  on aura :

$$(\varepsilon \,+\, d\varepsilon')\, dv' \,=\, \varepsilon\, dv \;.$$

Il s'en suit:

$$d\varepsilon' = - (\alpha_1 + 2\alpha_2)\varepsilon dv.$$

La même expression détermine aussi l'augmentation que la densité de la charge positive équivalente subit à l'extrémité antilogue de la tourmaline pour un accroissement de température de  $d\theta^{\circ}$ .

Pour ce qui concerne les deux autres causes susceptibles de faire varier le moment de l'unité de volume, nous supposerons que la diminution de  $\epsilon$  qui se produit pour une augmentation  $d\theta$  de température est proportionnelle à  $\epsilon$  et à  $d\theta$ . Nous supposerons de plus que la variation occasionnée par la troisième cause peut être traduite par une expression de la même forme.

DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIEZOÉLECTRICITÉ 107 Nous comprendrons par conséquent les changements de  $\epsilon$  dus aux deux causes en question dans l'expression :

$$d\varepsilon'' = -\beta\varepsilon d\theta$$
.

De cette façon, la totalité de l'augmentation de la densité électrique dûe aux deux causes en question est donnée par :

$$d\varepsilon = - (\alpha_1 + \beta + 2\alpha_2)\varepsilon d\theta$$
.

Il s'en suit:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-(\alpha_1 + \beta + 2\alpha_2)\theta}.$$

 $\varepsilon_0$  désigne la densité superficielle qui est atteinte lorsque  $\theta = o$ . Mais les coefficients de dilatation  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  ont les valeurs:

$$\alpha_1 = (7,810 + 0,0215t)10^{-6}, 
\alpha_2 = (3,081 + 0,0123t)10^{-6},$$

où t désigne la température en degrés centigrades. Si nous admettons que  $\beta$  est également du même ordre de grandeur, il en résultera que l'exposant de e dans la relation qui exprime  $\epsilon$  n'aura jamais qu'une très petite valeur. Nous obtenons par conséquent :

$$egin{aligned} arepsilon &= arepsilon_0 igl\{ 1 - (lpha_1 + eta + 2lpha_2) 0 igr\}, \ d\dot{arepsilon} &= arepsilon_0 & (lpha_1 + eta + 2lpha_2) deta. \end{aligned}$$

Considérons maintenant la couche superficielle de compensation que nous avons désignée plus haut par A. Soit  $\sigma$  sa densité pour l'excédent de température  $\theta$ ,  $\sigma$  devant avoir une valeur négative. Si nous prenons sur les bases de la tourmaline un élément de surface do, la quantité d'électricité qui se trouve sur cet élément est  $\sigma do$  pour l'excédent de température  $\theta$ .

Si l'excédent de température croît de  $d\theta$ , l'élément do s'étend sur la surface :

$$do' = \{1 + 2\alpha_2 d0\} do$$
.

Si nous désignons la densité superficielle à la température  $\theta+d\theta$  par  $\sigma+d\sigma'$  nous avons :

$$(\sigma + d\sigma') do' = \sigma do$$
.

108 de la pyroélectricité et de la piezoélectricité On en tire :

$$d\sigma' = -2\alpha_2\sigma\,d\theta$$
 .

La densité de la couche de compensation varie encore pour une autre cause. Nous pouvons nous représenter que la dispersion de l'électricité positive libre est due à un courant d'électricité négative qui se dirige vers l'extrémité antilogue de la tourmaline. A la dispersion correspond alors une augmentation de la densité de la charge de compensation. Si nous désignons celle-ci en grandeur absolue par  $d\sigma''$ , nous aurons :

$$d\sigma'' = q\eta \, dz \,,$$

où q désigne le coefficient de dispersion,  $\eta_i$  la densité de l'électricité libre et dz le temps pendant lequel l'augmentation se produit. L'augmentation totale que la densité de la charge de compensation acquiert pendant le temps dz est ainsi donnée par:

$$d\sigma = -2\alpha_0\sigma d\theta + q\eta dz$$
.

Mais pour l'électricité libre on a les équations:

$$\eta = \varepsilon - \sigma$$
 et  $d\eta = d\varepsilon - d\sigma$ .

Si nous remplaçons  $d_{\bar{z}}$  par l'expression générale indiquée plus haut et  $d_{\bar{z}}$  par la valeur trouvée nous aurons :

(a) 
$$d\eta = d\varepsilon - d\sigma = -(\alpha_1 + \beta)\varepsilon d^{\gamma} - 2\alpha_2\eta d^{\gamma} - q\eta dz$$
.

Si nous négligeons les puissances élevées de  $\alpha_1$  et de  $\beta$ , nous pourrons remplacer  $\varepsilon$  par  $\varepsilon_0$  dans le premier membre de droite de l'équation (a). De plus nous avons :

$$d\theta = -a\Theta e^{-\tau z}dz.$$

Nous aurons donc pour terminer la formule:

$$\frac{d\eta}{dz} + (q - 2\alpha_z a \Theta e^{-az}) + \eta = (\alpha_1 + \beta) a \Theta \varepsilon_0 e^{-az}.$$

Pour simplifier un peu l'équation nous poserons :

$$2\alpha_2\Theta e^{-az} = x$$
;  $(\alpha_1 + \beta)a\Theta\varepsilon_0 = A$ .

On a alors:

$$\frac{dx}{dz} = -ax$$

et

$$\frac{d\eta}{dz} + (q - ax)\eta = Ae^{-az}.$$

Pour solutionner l'équation posons :

$$\eta = ye^{-qz-x},$$

où y est une fonction de z. Nous aurons alors:

$$\frac{d\eta}{dz} = \frac{dy}{dz} \, e^{-q\mathbf{z} - x} \, - \, (q \, - \, ax)\eta \, . \label{eq:etaz}$$

Si nous introduisons cette valeur dans l'équation différentielle nous aurons:

$$\frac{dy}{dz} \cdot e^{-qz-x} = Ae^{-az},$$

$$\frac{dy}{dz} = Ae^{-(a-q)z}e^x;$$

ou en développant  $e^x$  d'après la puissance de x

$$\frac{dy}{dz} = Ae^{-(a-q)z} \left\{ 1 + x + \frac{x^2}{2} \right\}.$$

Il s'en suit:

$$\frac{y}{A} = \int e^{-(a-q)z} dz + \int e^{-(a-q)z} x dz + \frac{1}{2} \int e^{-(a-q)z} x^2 dz + C,$$

ou C désigne une constante d'intégration. Si nous introduisons pour x et  $x^2$  les valeurs :

$$x = 2\alpha_2 \Theta e^{-az},$$
  
$$x^2 = (2\alpha_2 \Theta)^2 e^{-2az},$$

nous aurons:

$$\begin{split} \frac{y}{\mathbf{A}} = & \int \! e^{-(a-q)z} \, dz \, + \, 2\mathbf{x}_2 \Theta \int \! e^{-(2a-q)z} \, dz \\ & + \, \frac{1}{2} \, (2\mathbf{x}_2 \Theta)^2 \int \! e^{-(3a-q)z} \, dz \, + \, \mathbf{C} \, ; \end{split}$$

110 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIEZOÉLECTRICITÉ ou si nous posons :

$$2lpha_2\Theta = x_0 \; ,$$
  $rac{y}{\Lambda} = C - rac{1}{a-q} \, e^{-(a-q)z} - rac{x_0}{2a-q} \, e^{-(2a-q)z} \, ,$   $-rac{x_0^2}{2(3a-q)} \, e^{-(3a-q)z} \, .$ 

Si nous introduisons cette valeur dans la formule:

$$\frac{\eta}{\mathbf{A}} = \frac{y}{\mathbf{A}} e^{-q\mathbf{z} \cdot -\mathbf{x}}.$$

nous aurons:

$$\frac{\eta}{A} = Ce^{-qz-x} - \frac{1}{a-q} e^{-az-x} - \frac{x_0}{2a-q} e^{-2az-x} - \frac{x_0^2}{2(3a-q)} e^{-3az-x} .$$

Pour  $z=o,\,\eta$  doit aussi être égal à o. Nous obtenons ainsi pour déterminer la constante d'intégration C l'équation :

$$C = \frac{1}{a-q} + \frac{x_0}{2a-q} + \frac{x_0^2}{2(3a-q)}.$$

On a alors:

$$\frac{\eta}{A} = e^{-qz} \left\{ \frac{1}{a-q} + \frac{x_0}{2a-q} + \frac{{x_0}^2}{2(3a-q)} \right\} e^{-x},$$
 ou:

$$\begin{split} &-e^{-az}\left\{\frac{1}{a-q}+\frac{x_0}{2a-q}\,e^{-az}+\frac{{x_0}^2}{2\,(3a-q)}\,e^{-2az}\right\}e^{-x}\;,\\ &\frac{\eta}{\mathrm{A}}=e^{-qz}\left\{\frac{1}{a-q}+\frac{x_0}{2a-q} \right. \right. \\ &\left. +\frac{x_0^2}{2\,(3a-q)} \right. \left. \right\}e^{-x}\;,\\ &\left. -e^{-az}\left\{\frac{1}{a-q}+\frac{x}{2a-q} \right. \right. \\ &\left. +\frac{x^2}{2\,(3a-q)} \right. \right\}a^{-x}\;. \end{split}$$

En admettant que la valeur de  $\alpha_z$  est petite par rapport aux valeurs de a et q, on peut se contenter des premiers nombres de la série et l'on obtient alors l'expression plus simple :

$$\eta = A \frac{e^{-as} - e^{-qz}}{q - a}.$$

 $\eta$  sera égal à o pour z=o et  $z=\infty.$  La valeur maximum  $\eta_m$  se produit au temps :

$$z_m = \frac{\log q - \log a}{q - a}$$

et est donnée par :

(2) 
$$\eta_m = A \left\{ \frac{a^a}{q^q} \right\} \frac{1}{q-a}.$$

Si nous comptons le temps depuis le moment où la densité de l'électricité libre atteint cette valeur maximum nous obtiendrons l'équation:

(3) 
$$\eta = \eta_m \frac{q e^{-az} - a e^{-qz}}{q - a}.$$

Il est spécialement intéressant de considérer le cas où l'influence de la conductibilité peut être négligée. Si, dans ces conditions, nous comptons le temps depuis le moment où le refroidissement a commencé. nous tirons de la formule (1):

$$\eta = \frac{A}{a} \cdot 1 - e^{-az} .$$

 $\frac{A}{a}$  désigne alors la valeur maximum H, vers laquelle tend la densité de l'électricité libre à mesure que le temps augmente. Si nous introduisons cette densité maxima dans notre formule nous obtiendrons :

(4) 
$$\eta = H(1 - e^{-az})$$
.

Si les observations permettent de mesurer la valeur de a on pourra déterminer le coefficient de refroidissement par des mesures purement électriques car d'après ce qui précède :

$$a = \frac{0h}{cM}.$$

H est donné par :

(5) 
$$\frac{A}{a} = (\alpha_1 + \beta)\Theta\varepsilon_0 = H.$$

La densité maxima est par conséquent proportionnelle à la différence de température entre la chambre sèche et l'air, et proportionnelle également au moment moléculaire électrique de l'unité de volume.

Il est spécialement important de constater que l'on peut tirer

112 de la pyroélectricité et de la piezoélectricité la densité maxima H de la valeur de  $\eta_m$  à partir de la formule 3. D'après la formule 2 nous avons :

$$\eta_m = A \left\{ \frac{a^a}{q^q} \right\} \frac{1}{q-a} \ .$$

Si l'on a mesuré  $\eta_m$  et si l'on calcule a et q d'après les observations, on tire la valeur de A de la formule 2. Mais l'on a :

$$H = \frac{A}{a};$$

si donc l'on connaît  ${\bf A}$  et a, la valeur de  ${\bf H}$  sera également donnée.

(A suivre)

#### RECHERCHES

SUR LES

# SPECTRES DE RÉFLEXION

DE

## COMPOSÉS DU NÉODYME

PAR

#### Paul JOYE

(Suite et fin 1)

### 3. $3^{ne}$ Hydrate de Néodyme. $2Nd_2O_3 + 2H_2O$ .

Ce troisième hydrate est obtenu en chauffant l'hydrate  $Nd(OH)_3$  à une température comprise entre  $525^{\circ}$  et  $650^{\circ}$  jusqu'à poids constant. Il a une composition chimique parfaitement définie. La transformation s'effectue assez facilement et donne un corps brun marron, dont le pouvoir réfléchissant semble à première vue assez faible, mais qui réfléchit cependant beaucoup mieux que le second des hydrates.

Ce spectre est un spectre de lignes et de bandes à bords généralement nets et faciles à déterminer. A. Waegner a publié un spectre se rapprochant considérablement du nôtre. Il l'attribue à un composé de néodyme répondant à la formule  $\mathrm{Nd_4O_7}$  et qui se trouvait probablement mélangé avec l'oxyde  $\mathrm{Nd_2O_3}$ . Nous ne discuterons pas ici de l'existence au point de vue chimique de l'oxyde  $\mathrm{Nd_4O_7}$ , mais nous avons à établir quelques

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Voir Archives, t. XXXVI, juillet 1913, p. 41.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> A. Waegner, loc. cit., p. 123.

114 RECHERCHES SUR LES SPECTRES DE RÉFLEXION considérations qui militent en faveur de notre point de vue : le spectre publié par Waegner appartient au troisième hydrate,  $Nd_2O_3+H_2O$ .

Longueurs d'onde publiées pr Wægner	$\lambda =  ext{Longueurs}$ d'onde en $ ext{Å}$	Intensité et caractéristique
	6780	Abs. term.
6230	6224	3 f
6165		
(6094)		
6018	6024	3 F
	6016	5 »
5963	5963	2 N
	5953	6 »
5916	5924	5 »
	5914	4 fR
5822	5822	2 NF
5813	5812	4 F
5789	5792	4 »
5785	5784 Ĵ	2 »
(5749)		
	5407	2 Bdl
	5396	2 »
	5385	4 »
	5368	4 »
	5344	0 Bdl, f
	5335	0 N
	5210	0 F
	3470	Abs. term.

En effectuant les recherches chimiques quantitatives qui doivent justifier l'existence de ce troisième hydrate, nous avons plusieurs fois observé, M. Garnier et moi, un phénomène assez important, qui peut apporter quelque explication aux observations de Waegner. En chauffant longtemps dans un courant d'azote à une température plus grande que 700° et inférieure à 850°, un échantillon d'hydrate de néodyme bien sec, il finissait par perdre tout ce qu'il pouvait perdre d'eau, c'est-à-dire 13,8 °/o. Cependant le corps obtenu n'était pas bleu et son spectre était un mélange du spectre de l'oxyde et du spectre du

troisième hydrate; on le chauffait vers 1000°; sans perdre de poids, il devenait bleu et présentait le spectre de l'oxyde où toute trace du spectre du troisième hydrate avait disparu. A quoi tient cette transformation? Peut-être à la présence d'une très faible portion de praséodyme qui exerce une action analogue aux actions catalytiques.

Les auteurs qui ont étudié l'oxyde de néodyme  $(Nd_2O_3)$  n'ont pas tous donné sur la couleur de cet oxyde des indications concordantes . En fait, l'oxyde de néodyme pur est bleu violet et possède un spectre de réflexion caractéristique. Si le néodyme contient de très faibles quantités de praséodyme, il est très difficile d'obtenir l'oxyde de néodyme à couleur bleue : on obtient plutôt une poudre brune marron, ou même grisâtre présentant par réflexion un spectre qui est formé de lignes appartenant à l'oxyde  $Nd_2O_3$  et de lignes appartenant d'après nous au troisième hydrate de néodyme. Ce spectre se rapproche d'autant plus de celui de l'oxyde que le corps a été chauffé plus haut; c'est-à-dire que le superoxyde de praséodyme s'est transformé en plus grande quantité en sesquioxyde de praséodyme. La présence de ce corps a donc une influence sur l'aspect du spectre du néodyme.

M. Waegner cherchant à obtenir directement un produit qui ne présente que le spectre attribué par lui à l'oxyde  $\mathrm{Nd}_4\mathrm{O}_7$ , sans mélange d'autres lignes, est parvenu à retrouver ce spectre en calcinant faiblement un mélange d'oxalate de néodyme et d'oxalate d'ammonium; il s'est probablement trouvé dans les conditions de température que nous indiquons pour la préparation du troisième hydrate.

Becquerel a, dans le travail que nous avons souvent cité, publié des longueurs d'onde se rapportant aux corps obtenus en calcinant le sous-azotate basique du didyme dans l'hydrogène; il obtient deux spectres différents ayant cependant quelques lignes importantes communes. On peut reconnaître dans ces corps, appelés par l'auteur  $X_1$  et  $X_2$ , des mélanges de l'oxyde  $Nd_2O_3$  et de l'hydrate  $Nd_2O_3 + H_2O$ . Dans  $X_1$  domine l'hydrate;  $X_2$  est formé pour la plus grande part d'oxyde. La

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Cf. Waegner, loc. cit., p. 118.

présence du praséodyme a dû aussi avoir une influence sur l'aspect des spectres.

Avec le temps, sous l'influence de l'humidité, le troisième hydrate se transforme en un sel rose qui est l'hydrate  $\mathrm{Nd}(\mathrm{OH})_3$ . Ce fait a déjà été observé par Becquerel, lorsqu'il dit que ses produits  $X_1$  et  $X_2$  se sont transformés, en quelques mois, en hydrate.

Il est important à notre point de vue de constater que les oxydes préparés par M. Waegner, en partant de l'oxalate et du carbonate chauffés dans un courant d'hydrogène pour éviter toute cause d'oxydation, ont présenté tout d'abord un spectre où les lignes de l'oxyde et les lignes du troisième hydrate étaient mélangées. En continuant de chauffer jusqu'à poids constant on pouvait observer le spectre de l'oxyde Nd, O. Pour dresser la table du spectre type du troisième hydrate, nous avons procédé de la manière suivante: Une portion d'hydrate de néodyme est chauffée vers 580° pendant plus de deux jours; les variations de température n'ont pas été plus grandes que + 20°. Nous déterminons la longueur d'onde des lignes observées. Ce spectre est comparé d'abord avec celui de l'oxyde préparé en chauffant à 1100° de l'oxalate, puis avec celui d'un oxalate de Nd chauffé à 900° pendant un temps également long. Le spectre publié correspond au corps chauffé à 580°; de l'oxalate, chauffé à 1100° et refroidi dans un courant d'hydrogène, donne une poudre bleue dont le spectre est celui de l'oxyde; le spectre de l'oxalate chauffé à 900° et refroidi dans l'air est un spectre correspondant au mélange de l'oxyde et du troisième hydrate. Enfin, en chauffant à nouveau ce dernier et en prenant la précaution d'opérer le refroidissement dans un courant d'hydrogène sec ou d'azote sec, on obtient de même l'oxyde bleu dont le spectre fait l'objet du tableau suivant.

### 4. Oxyde de néodyme Nd2O3.

L'oxyde de néodyme a été préparé en chauffant au four électrique, l'hydrate ou l'oxalate jusqu'à poids constant. En prenant au refroidissement les précautions que nous avons indiquées à propos du troisième hydrate, on obtient un corps bleu

violet dont le spectre de lignes est très facile à mesurer, et donne pour les deux échantillons les mêmes résultats.

$\lambda = \text{Longueurs}$	Intensité et	$\lambda =  ext{Longueurs}$	Intensité et
d'onde en Å	caractéristique	d'onde en Å	caractéristique
6860	Abs. term.	5240	2 f, N
6384	2 N	5216	4 l, est.
6327	1 n	5198	2 s
6290	0 ns	5192	2 »
6179	9 est.	4869	2 l, N
6138	5 n	4854	3 l, n
6090	5 »	4835	2 »
6063	1 »	4816	1 »
6006	10 est.	4810,5	1 »
5965	10 »	4787	0 n
5901	6 »	4711	0 f
5875	5 »	4676	0 l, f
5843	6 »	4468	0 s. N
5532 )	2 F	4422	0 »
5516	2 »	4381	8 Bdl
5491	0 sf	4377	8 »
5460 )	3 N	4373	8 »
5444	3 »	3724	3 F
5419	2 1	3692	3 »
5412	2 »	3670 )	5 N
5395	4 F	3655	5 »
5381	3 F, N	3630	1 s, f
5371	7 »	3600	2 1
5350	7 l, est.	3564	2 »
5257	00 ?	3328	abs. term.

Le spectre de l'oxyde du didyme a été publié par Becquerel; il trouve un grand nombre de lignes dont la plus grande partie coı̈ncide très bien avec les longueurs d'onde que nous avons mesurées; un petit nombre de lignes doit être attribué au praséodyme, ce sont: 4939 et 6050. Quelques-unes de nos lignes ne se retrouvent pas dans les tables de Becquerel; mais le petit tableau publié par Waegner les contient, ce sont: 6391, 6326, 6291, 5954. Par contre, 5813 appartient au troisième hydrate.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Waegner, loc. cit, p. 123.

Les lignes 5337, 5816, données par Becquerel, semblent plutôt appartenir à ce même hydrate.

Un travail plus récent que les deux que nous venons de citer contient une liste des longueurs d'onde de l'oxyde de néodyme 1.

Un premier tableau contient les lignes de l'oxyde, tel que les auteurs l'ont obtenu de la maison Drossbach à Freiberg. La plupart des lignes indiquées coïncident avec nos déterminations. Il y a cependant quelques lignes que nous ne retrouvons pas dans notre spectre de l'oxyde. Ce sont: 579, 576, 516; elles nous paraissent appartenir à l'hydrate Nd(OH)<sub>3</sub>. Une seconde liste nous donne les longueurs d'onde des lignes d'absorption de l'oxyde de néodyme après qu'il a été chauffé à la température du rouge clair. La poudre est devenue grise au lieu de rester violette2. La plupart des lignes indiquées pour l'oxyde à la température ordinaire se retrouvent dans ce tableau. Il y a quelques lignes nouvelles dans le rouge 644 à 632; lignes qui sont données par Becquerel pour le spectre de l'hydrate desséché à 100°. Nous avons nous-même observé que l'oxyde se transforme très rapidement en hydrate à l'air ordinaire; les premières lignes de l'hydrate qui apparaissent sont les lignes de l'extrême-rouge; elles deviennent ensuite beaucoup plus difficile à observer, s'élargissent et tendent à donner une absorption uniforme; elles reprennent cependant leur intensité et leur finesse si l'on mouille un peu la substance avec de l'eau. Quelques raies qui ont subi un déplacement vers les courtes longueurs d'onde semblent montrer qu'une faible partie de la substance s'est, sous l'action de l'humidité, transformée en troisième hydrate. Cette supposition, faute d'indications plus précises des longueurs d'onde, ne peut être poursuivie jusque dans ses détails. Il serait intéressant de savoir si le néodyme employé était bien exempt de praséodyme 3.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> H. Wüstenfeld, loc. cit., S. 56. — K. Schaum und H. Wüstenfeld, loc. cit., S. 226-227.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Voir ci-dessus p. 44.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Nous devons encore citer un dessin du spectre de réflexion de l'oxyde de néodyme, sans indication de longueur d'onde, dù à Auer von Welsbach. *Monatsh. f. Chemie*, (1885), 6, S. 477.

L'oxyde de néodyme a encore servi à étudier un autre genre de phénomènes spectraux. On sait depuis Bunsen que les oxydes de terres rares ont la propriété d'émettre à haute température, non pas seulement un spectre continu analogue à celui d'une substance chauffée au rouge blanc, mais encore des bandes plus lumineuses qui se détachent sur le fond continu. Divers auteurs, dans de nombreux travaux, se sont occupés de la question de savoir si les bandes d'émission coïncident avec les bandes d'absorption; donc, si l'une des conditions de la loi de Kirchhoff était remplie. Suivant les méthodes expérimentales employées, les résultats de ces travaux diffèrent; les uns trouvent que l'émission provient des mêmes centres qui absorbent; d'autres constatent qu'entre les bandes d'absorption et les bandes d'émission, il n'y a aucune bonne coïncidence 1. De nouvelles recherches d'Anderson 2 ont montré que les longueurs d'onde du spectre d'émission de l'oxyde pur de néodyme correspondaient exactement avec les longueurs d'onde du spectre d'absorption à la même température. Si l'oxyde de néodyme est dilué dans un autre corps, l'identification n'est pas possible. Ce fait explique les divergences entre les résultats des travaux antérieurs, et donne une importance nouvelle à la théorie des solutions solides. Des observations intéressantes ont été effectuées au cours de ce travail: en étudiant le spectre de réflexion de l'oxyde de néodyme chauffé à des températures variant de la température ordinaire jusqu'à 600°, on remarque un élargissement général des bandes et un changement d'intensité, sans que toutefois il semble qu'il y ait déplacement de la longueur d'onde. «A la température que l'oxyde prend quand il est tenu dans la flamme d'un brûleur de Bunsen, l'absorption s'accorde exactement avec l'émission » 3. Le même résultat a été obtenu par K. Schaum et H. Wüstenfeld 4.

« Il est constaté par la chimie, que l'oxyde de néodyme  $\mathrm{Nd_2O_3}$ 

¹ Voir dans Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. III, 1905, S. 450-453, le résumé de ces recherches, ainsi que la bibliographie.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> J. A. Anderson. Absorption and Emission spectra of Neodymium and Erbium compounds. Astrophysical Journal, 1907, V. XXVI, p. 73.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> J. A. Anderson, loc. cit., p. 87.

<sup>4</sup> K. Schaum und Wüstenfeld, loc. cit., S. 226-229.

est rosé, s'il n'est pas chauffé trop fort¹, tandis que chauffé au rouge, il passe à la couleur gris-bleu. Une partie de l'oxyde rosé était examiné et l'on a trouvé un spectre d'absorption tout différent de celui de l'oxyde gris. La figure 7 permet de comparer les deux spectres »..... Des essais de préparation de cet oxyde rosé, en chauffant légèrement de l'azotate, du chlorure ou de l'oxalate, n'ont pas réussi; l'auteur se demande si l'oxyde rosé a vraiment la même formule que la variété gris-bleu.

Faute de table de longueurs d'onde, nous avons dû faire les lectures des lignes de cet oxyde rosé sur l'échelle qui accompagne la photographie. Nous avons trouvé des coïncidences avec les longueurs d'onde de l'hydrate rosé aussi bonnes que le permettait la détermination sur la planche photographique. Il semble donc qu'il s'agit de l'hydrate de néodyme; on sait que l'oxyde se transforme très facilement en hydrate sous l'action de l'humidité.

5. St	ilfate	de	néodyme	Nd.	(SO)	1)8
-------	--------	----	---------	-----	------	-----

$\lambda =  ext{Longueurs}$ d'onde en $\mathring{ ext{A}}$	Intensité et caractéristique	$\lambda =  ext{longueurs}$ d'onde en $ ext{Å}$	Intensité et caractéristique
6750 5936 5897 5852-5823 5814 5806 5789 5763	Abs. term.  0 F  0 1  3 est., NV  3 *  3 *  4 f  5 Bdl	5245 5240 5223 5208 5199 5169 5143 5131 5107 5098	3 Bdl 3
5747 5732 5711 5262	5 » 5 » 5 LgF, est. 00 F	4279,5 3612 ) 3570 ) 3335	8 F 00 Bdl 00 » Abs. term.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> O. Dammer. Handbuch der anorganischen Chemie, 1902, Bd. IV. S. 648. — En fait, Dammer dit gelblich (jaunâtre) et non pas pinkish (rosé). Nous traduisons le texte même d'Anderson, *loc. cit.*, p. 88 citant Dammer.

Préparé par réaction de l'acide sulfurique sur l'oxyde de néodyme  $\mathrm{Nd}_2\mathrm{O}_3$ , il est chauffé jusqu'à perte complète de ses molécules d'eau. C'est un sel rose, d'un rose moins vif que l'hydrate.

Le spectre est généralement flou, difficile à mesurer.

Le sulfate de didyme a été étudié par Becquerel en diverses conditions. Il a mesuré les spectres de réflexion du sulfate anhydre, du résidu insoluble de la dissolution du sulfate dans l'acide sulfurique monohydraté, et le spectre d'absorption du sulfate de didyme cristallisé avec huit molécules d'eau Di<sub>2</sub> (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 8H<sub>2</sub>O. De plus, il a montré que les spectres d'absorption de ces cristaux n'étaient pas identiquement les mêmes mais dépendaient des directions suivant lesquelles les spectres étaient observés <sup>1</sup>.

Notre spectre paraît beaucoup plus diffus que celui du sulfate anhydre du didyme. Les longueurs d'onde des trois spectres coïncident approximativement pour les mêmes régions; mais d'une part, il semble que les chiffres donnés par Becquerel pour le sel anhydre correspondent à un spectre plus net, mieux défini que le nôtre. D'autre part, les coïncidences semblent meilleures avec le spectre des cristaux, tout en n'étant pas non plus absolument irréprochables.

Notre substance semble se placer entre le sulfate anhydre et le sulfate cristallisé; elle ne correspond pas tout à fait à la définition du spectre type; celui-ci devra être à nouveau recherché. Nous pouvons cependant l'employer à rechercher quelques-unes des relations qui existent entre les spectres des différents sels du néodyme. Il est intéressant de constater comment s'opère, au point de vue spectral, la transformation du sulfate anhydre en sulfate cristallisé. Le spectre net du sulfate anhydre devient flou. Lorsque l'absorption d'eau sera complète, le spectre d'absorption du cristal sera beaucoup plus net que les spectres intermédiaires. Dans notre sel, la transformation a commencé; mais elle est peu avancée: le groupe 5345-5323 du cristal n'apparaît pas du tout; et le groupe 5756-5745 du sel anhydre n'a pas encore disparu. Une recherche systématique de ce genre

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> H. Becquerel, loc cit., p. 206-211.

# 6. Sulfure de néodyme Nd.S.

Ce corps a été préparé par le procédé de L. Stützel¹: un courant d'hydrogène sulfuré passe sur du sulfate de néodyme anhydre chauffé au rouge naissant. Au bout d'un temps suffisant, tout le sulfate est transformé en sulfure. On obtient un corps vert olive qui est conservé dans un tube de verre uviol scellé à la lampe, car l'humidité le décompose.

$\lambda = \text{Longueurs}$ d'onde en $\hat{A}$	Intensité et caractéristique	λ = Longueurs d'onde en Å	Intensité et caractéristique
6790	Abs. term.	5370	5 F
6394	0 LgF	5361	5 »
6359	2 »	5306	0 Bdl, f
6333	1 »	5298	1 Bdl
6115	8 S	5283 ∫	1 »
}	8 »	5267,5	4 fR
6110 )	-	5252,5	4 »
6043	7	5249	3 N
6035	6	5236	0 F
6008	8 est. R	5228	2 »
5999	2  LgF	5159	1 f
5990	2 »	$4862,\!5$	3 F
5980	2 »	4830,5	3 »
5935	6 est. V	4818	3 »
5905	5 f	4812	3 »
5883	5 n	4443	5 »
5804	0 f	4405	8 SN
5469	3 Bdl	4383,6	8 »
}		3706	1 f
5464	_	3684	6 Lgl
5448	1 N	3669	6 »
5404	6 »	3630	1 LgF
5397	4 f	3594	3 1, dd
5382	4 »	3570	Abs. term.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ludwig Stützel: Zur Kenntniss der seltnen Erden des Cerits. Inaug. Diss., München, 1899.

Becquerel a obtenu le sulfure de didyme en calcinant au rouge blanc un mélange de sulfate et de noir de fumée.

Le spectre type que nous publions est un spectre de lignes dont l'ensemble est remarquablement net. Nous obtenons beaucoup plus de lignes que Becquerel. Quelques-unes des lignes données par cet auteur coïncident assez bien avec les nôtres. D'autres appartiennent probablement à d'autres composés du didyme dont la formation était facilitée par le mode de préparation qu'a employé Becquerel.

### 7. Chlorure de néodyme anhydre. NdCl3.

Le chlorure anhydre a été préparé par la méthode de Stützel¹: décomposition à chaud du sulfure par un courant d'acide chlorhydrique gazeux. C'est un sel rose, très hygroscopique conservé dans des tubes scellés à la lampe.

Le spectre du chlorure de néodyme est assez facile à déterminer. C'est un spectre de lignes nettes, accompagnées de bandes plus floues.

λ = Longueurs d'onde en Å	Intensité et caractéristique	$\lambda =  ext{Longueurs}$ d'onde en $ ext{Å}$	Intensité et caractéristique
6650	Abs. term.	5146	6 n
6290	00 ?	5117	6 BdfV
5946	2 F	5091	1 f
5902	4 n	4895	3 l, N
5859	2 F	4888	3 »
5831	8 l, N	4855	6 F
5800	8 F	4736	5 »
5780-5772	5 l, n	4724	3 >
5340	3 l, s	4333	2 f
5327	6 N, F	4313	7 1
<b>52</b> 99	2 est. R	4308	7 N
5267	2 N. F	4228	3 f
5253	6 N	3595	5 F
5219	2 Bdl, dd	3570	4 »
5216	2 »	3498	1 »
5176	6 f	3430	Abs. term.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Stützel, loc. cit., S. 39.

Le chlorure de néodyme est le seul des composés du néodyme dont le spectre ait été publié de façon un peu complète <sup>1</sup>.

Les longueurs d'onde correspondent dans l'ensemble très bien avec les nôtres. Les lignes les plus importantes données comme intenses par ces auteurs sont aussi chez nous les plus visibles. Mais quelques lignes plus faibles n'ont pas apparues dans nos observations.

Le spectre d'absorption du chlorure de néodyme dissous a été souvent étudié; en particulier Jones et Anderson ont effectué une série de mesures avec des dissolvants et des concentrations les plus variés.

Rech<sup>2</sup>, dans une étude très sérieuse, a établi les courbes d'absorption, où il porte en ordonnées le logarithme de la dilution en abcisses, la longueur d'onde; il obtient une courbe sinueuse où les extrémités des dentelures correspondent aux lignes d'absorption encore visibles à une concentration marquée par l'ordonnée. Pour pouvoir comparer le spectre de réflexion avec le spectre d'absorption, nous avons porté dans le tableau final sous le chiffre XIII, d'abord le spectre de réflexion selon la convention déjà indiquée; puis au-dessous le spectre d'absorption de la manière suivante: Les lignes verticales sont proportionnelles à la plus grande dilution à laquelle apparaît encore la bande d'absorption; elles sont placées à une cote correspondant à la longueur d'onde de la ligne ou de la bande à cette dilution. Les lignes horizontales réunissent des bandes voisines qui forment, aux plus grandes concentrations, une seule et même large bande. Lorsque la bande est étroite, on s'est contenté de mettre une seule ligne verticale; lorsqu'elle est large, on a réuni ses bords par des hachures. Un premier coup d'œil jeté sur le tableau montre immédiatement que l'absorption par les corps solides et l'absorption par la solution se produisent dans les mêmes régions. Lorsque la concentra-

 $<sup>^{\</sup>rm 1}$  H ° C. Jones and J. A. Anderson. The Absorption spectra of Solutions. Washington, 1909, p. 85.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> W. Rech. Die Absorptions-Spektra von Neodym- und Praseodymchloryd, Z. f. Wiss. Photogr., 1905, Bd. III, S. 411.

tion est considérable, les bandes d'absorption de deux domaines se rejoignent pour former une bande continue, alors que dans la substance solide aucune ligne ne se trouve dans la région où s'opère la jonction.

Les bandes les plus intenses du spectre d'absorption de la solution correspondent à des bandes ou des lignes du spectre de réflexion, mais avec un léger déplacement vers le violet du spectre de la dissolution.

En comparant le spectre de réflexion au spectre de la dissolution dans un liquide non électrolyte, Jones et Anderson ont cherché quelle pouvait être l'influence de la dissociation sur le spectre du chlorure de néodyme. Les spectres obtenus offrent des différences importantes qui laissent conclure que le solvant a une influence propre qui masque, dans la complexité du phénomène, l'effet de la dissociation 1.

Il est presque impossible, dans l'état actuel de nos connaissances sur les spectres d'absorption, de tirer quelques relations plus importantes que celles que nous avons déjà indiquées entre les spectres de dissolution d'un sel et les spectres de réflexion du même sel. En considérant le spectre de réflexion comme un spectre d'une dissolution dans laquelle la concentration est infinie et la couche d'absorption presque nulle, pourra-t-on peut-être instituer quelques recherches qui éclairciront ce domaine. Il est d'ailleurs à prévoir, selon la remarque de Wood, qu'il n'y aura pas identité complète entre les deux spectres. «La quantité de lumière réfléchie dépend de l'indice de réfraction de la substance réfléchissante. Cet indice est plus grand vers le côté rouge de la bande et plus petit du côté bleu. Il se produit un phénomène de dispersion anomale: la lumière réfléchie sera relativement plus riche en radiations de grande longueur d'onde» 2.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Jones et Anderson, loc. cit., p. 84.

 $<sup>^2</sup>$  R. W. Wood,  $Phil.\ Mag.,\ 1903, (5),$  p. 259-266; cité d'après Kayser,  $loc.\ cit.,\ 1905,$  S. 447.

### 8. Bromure de néodyme. Nd Br<sub>3</sub>.

Préparé par la méthode de Stützel<sup>1</sup>, en faisant passer à chaud un courant d'acide bromhydrique sur du sulfure de néodyme. On obtient un corps de couleur gris rose extrêmement hygroscopique, qui a été, de suite après sa sortie du four, scellé dans un tube de verre uviol.

$\lambda = \text{Longueurs}$ d'onde en $\mathring{\mathbf{A}}$	Intensité et caractéristique	$\lambda =  ext{Longueurs}$ d'onde en $ ext{Å}$	Intensité et caractéristique
6810	Abs. term.	5383	3 F
6060	00 F	5340	00 »
5986	0 s	5273	0.1
5977	1 F	5265	0 »
5947	4 l, NR	5253	1 F
5917	0 f	5225	00 »
5890	0 F	5174	00 l, f
5852	5 S, f	5144	0 f, s
5823	4 F, N	3645	0 s, 1
5805	1 f	3611	1 f, l
5795	3 »	3571	0 »
5777	2 n	3524	0 »
5748	4 N, est.	3510	0 »
5728	5 f	3460	Abs. term.

Ce spectre de néodyme n'a été publié encore par aucun auteur; il est composé de lignes nettes. L'observation en est difficile; les lignes faibles y sont nombreuses.

### 9. Carbonate de néodyme. $Nd_2(CO_3)_3$ .

Préparé par précipitation, au moyen d'un carbonate alcalin, d'une solution d'azotate de néodyme; ce sel se présente sous la forme d'une poudre rose pâle.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Stützel, loc. cit., p. 41. Les seules indications que nous ayons trouvées sur le caractère du bromure de néodyme sont celles de Matignon. C. R. 1905, 140, p. 167.

λ = Longueurs d'onde en Å	Intensité et caractéristique	$\lambda =  ext{Longueurs} \  ext{d'onde en $\mathring{ ext{A}}$}$	Intensité et caractéristique
6750	Abs. term.	5364	1 NV
6750-6230	1 s	5248	2 »
5898	2 fdc	5223	1 »
5870	6 M	5146	1 f
5832	6 »	5125	1 >
5783	6 »	5100	1 »
5748	5 fdc	4285	2 Lgl, s
5730	5 M	4274	2 ?
5703	5 »	3570	Abs. term.

C'est un spectre de bandes diffuses, assez faibles, avec quelques maxima qui surpassent de beaucoup l'intensité moyenne des bandes. A cause de la faiblesse des bandes, de leur manque de netteté, ce spectre présente des difficultés de mesure considérables.

### 10. Oxalate de néodyme Nd<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 10H<sub>2</sub>O.

L'oxalate a été préparé par précipitation avec l'acide oxalique, d'une dissolution d'azotate de néodyme. C'est un sel rose à l'aspect cristallin.

Nous publions deux tableaux de longueurs d'onde. Le tableau (I) est le spectre type de l'oxalate. Le sel qui a servi à déterminer ce spectre, est un sel d'oxalate très pur, provenant des meilleures fractions et précipité d'une solution acide. Un oxalate moins pur, précipité d'une solution neutre nous fournit le second spectre (II).

Le premier spectre est formé de lignes; le second plutôt de bandes beaucoup moins nettes. Nous avons porté dans le schéma qui termine ce travail les deux spectres de l'oxalate (XII). Il semble tout d'abord que le second spectre a subi, par rapport au premier, un déplacement des groupements importants vers le violet.

Mais on peut remarquer que les lignes 5784, 5815, se retrouvent aux mêmes places dans les deux spectres; de même 5252:

A = Longueurs d'onde en Å	Intensité et caractéristique	$\lambda =  ext{Longueurs}$ $ ext{d'onde en }  ext{A}$ $ ext{II}$	Intensité et caractéristique
6675	Abs. term.	6766	Abs. term.
6675-6344	2 BdN	6595	2 Bdl, f
		6403-6350	1 N
6265-6241	2 s	6270	2 »
5950	2 NR	5952	0 f, s
5854	6 l, f	5870	1 fdc
5815	6 F	5813 )	4 Bdc
5784	6 f	5784	4 M
5750 )	5 Bdl	5768	5 M, fdc
5740	5 »	5712	4 »
5352	00 ?		
5327 )	00 »	1	
5278	0 s		
5252	5 N	5251	4 Bdl, NR
5236	5 »	5232	4 »
5223	5 »	5211	4 »
5145 )	1 Bdl, NV	5156	1 Bdf
5125	1 »	5136	1 .
5116	1 »	5122	1 ~
5095	1 »		
4289	8 LgN	4285	Lgf
3590	0 »		
3590 )	0 Bdf		
3578 J	4 >		
3552	2 1		
3499	3 f		
3493	5 l, N		
3076	Abs. term.		

en réalité un allongement vers le violet s'est produit dans les bandes, mais sans déplacement de ces lignes. D'autres lignes semblent avoir disparues ou s'être déplacées. Dans le rouge, les bandes sont mieux définies, plus visibles et moins larges dans le spectre (II) que dans le spectre (I). L'intensité des lignes du spectre de l'oxalate moins pur, est plus faible; le spectre est beaucoup plus diffus; la ligne nette caractéristique 4289 du spectre (I) est devenue tout à fait floue. En résumé, si nous faisions abstraction de la bande douteuse 5332-5327) du

spectre (I), nous pouvons dire que les deux spectres caractérisent bien un même composé, mais à divers degrés de pureté. Le produit le moins pur a un spectre beaucoup plus confus, présentant par rapport au spectre de la substance pure des différences notables, mais qui n'altèrent cependant pas le caractère général du spectre.

Ces faits, pour le moment d'ordre purement qualitatif, devront être systématiquement étudiés; ils nous servent cependant de confirmation pour ce que nous avons déjà dit de l'influence des corps étrangers sur la production et l'aspect des spectres de réflexion.

### 11. Azotate de néodyme. Nd(AzO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>6H<sub>2</sub>O.

Ce sel a été préparé par évaporation d'une dissolution d'hydrate de néodyme dans l'acide azotique. C'est un sel rose très hygroscopique et conservé dans un tube en verre uviol fermé à la lampe.

$\lambda = \text{Longueurs}$ d'onde en $\mathring{A}$	Intensité et caractéristique	λ = Longueurs d'onde en Å	Intensité et caractéristique
6904	Abs. term.	5239	5 Bdl, dd
6753-6725	5 S	5238	5 »
6254 )	1 Bdl, dd	5213	4 Bdl, NV
6228	1 »	5203	4 »
5960	4 Lgl, N	5188	4 »
5875	2 f	5108	2 »
5824	7 LgN	5101	2 »
5818	7 »	5078	2 »
5796 )	7 »	4735	2 Lgs
5791	7 »	4694	1 f
5768	7 S	4278	3 1
5717	3 NR	3569	1 F
5362	0 dd	3543	1 1
5349	0 »	3508	0 s
5278	00 ?	3465	2 1
<b>52</b> 50	3 n	8345	Abs. term.

Le spectre de l'azotate est composé de lignes et de bandes. Il est assez intense et de lecture facile. Le sel qui a servi à l'observation du spectre type n'a pas subi la fusion ignée; H. Becquerel a publié un spectre de l'azotate de didyme fondu dans son eau de cristallisation; il trouve un petit nombre de lignes dont les deux plus intenses coïncident avec notre spectre, où nous avons dédoublé quelques-unes de ces lignes. Le spectre d'absorption d'un cristal d'azotate double de didyme et de potasse a été mesuré par le même auteur. Sauf les lignes 4447, 4829 et 5320, nous avons des coïncidences qui sont bonnes, soit que les lignes s'identifient presque exactement, soit que nous trouvions une de nos lignes dont la longueur d'onde est approximativement la moyenne de celles données par Becquerel. Les lignes floues ou les bandes diffuses fournissent, on le comprend, des coïncidences moins parfaites. Nous avons aussi fait fondre l'azotate dans son eau de cristallisation. Nous obtenons le spectre suivant.

λ = Longueurs	Intensité et	$\lambda =  ext{Longueurs}$ d'onde en $ ext{Å}$	Intensité et
d'onde en Å	caractéristique		caractéristique
7110 6917 6766-6696 6253-6238 5993-5969-5943 5943-5795 5751-5717 5717-5675 5353	Abs. term. 4 BdF 8 Bdl, NV 2 " 3 Bdl, M 1 s 1 " 4 Bdl, N 3 f	5242-5183 } 5213 } 5140-5010 } 5113-5082 } 4765 4747-4726 4702-4686 4608-4559 4277-4267 3613	3 f, est. 6 M 2 Bdl 6 M 0 ? 4 NV 4 N 3 Bdl, f 10  Abs. term.

Le spectre de l'azotate fondu est un spectre de bandes qui donne, à l'observation, l'impression d'un spectre de dissolution. Ce spectre semble plus diffus que le spectre de Becquerel dont les lignes ou les bandes sont comprises dans les intervalles que nous avons notés. Par rapport au spectre de l'azotate sec, d'importantes modifications se constatent facilement au moyen du schéma (XI). Le spectre de l'azotate fondu a une visibilité bien meilleure dans le rouge; l'absorption terminale a reculé vers les grandes longueurs d'onde. Les bandes existantes se sont

élargies; des groupes se sont transformés en bandes avec des maxima dont la plupart ne coïncident pas avec les lignes du spectre de l'azotate sec. Une ligne importante de celui-ci a même disparu — 5768 — sans qu'aucune bande n'ait apparu dans cette région.

A la place du groupe (5188-5213) a surgi une large bande qui dépasse la limite du groupe en absorbant la ligne forte double 5239; cette bande va de 5242 à 5183, laissant de côté 5250 qui disparaît; elle a un maximum important 5213, terminaison du groupe qu'elle remplace. L'intensité des bandes du spectre de l'azotate fondu est plus grande que celle des lignes de l'azotate sec. Une nouvelle bande (4608-4560) s'observe, n'ayant aucune correspondance dens le premier spectre. En résumé, le spectre type de l'azotate sec est très semblable au spectre d'absorption des cristaux. Le spectre de l'azotate fondu est très différent de ces deux premiers. A quoi tiennent ces différences? Ce serait le sujet d'une nouvelle étude où l'on ne devra pas négliger de mener parallèlement l'étude des spectres d'absorption de l'azotate à des concentrations de plus en plus grandes.

Nous n'avons pas trouvé pour le spectre de dissolution de l'azotate de néodyme un graphique analogue à celui que Rech a établi pour le spectre du chlorure. Nous avons cependant sous la rubrique XV du tableau final, mis en regard le spectre d'absorption de la dissolution et le spectre de réflexion. Les données concernant le spectre de dissolution sont empruntées à un récent travail de M<sup>no</sup> H. Schaeffer <sup>2</sup>; elles sont limitées à l'absorption d'une dissolution de 1 gr. de sel dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau.

L'eau de l'azotate de néodyme cristallisé s'y trouve liée en un groupement moléculaire. Lorsque le sel a subi la fusion ignée, ce groupement est détruit et il se produit une dissolution. On comprend donc que le spectre de réflexion de l'azotate fondu ne soit pas le même que celui de l'azotate cristallisé, car l'eau ne s'y trouve pas dans le même état. Nous verrons plus loin l'influence sur le spectre d'eau liée à la molécule; ce ne sont là d'ailleurs que des remarques suggérées par ces recherches et non pas des résultats définitifs.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Helen Schaeffer. Salze seltener Erden in verschiedenen Lösungsmitteln. *Phys. Zeit.*, 1906. Bd. VII, S. 822.

Malgré l'insuffisance de la représentation du spectre de dissolution, on peut tirer de la comparaison avec le spectre de réflexion des conclusion du même genre que pour le chlorure.

La coïncidence des régions d'absorption est très marquée; le déplacement vers le violet du spectre de la dissolution est moins visible, mais semble cependant exister.

Le spectre d'absorption de la dissolution de l'azotate présente des groupements qui se retrouvent pour les bandes les plus fortes dans le spectre du chlorure dissout. Les spectres peuvent paraître à première vue identiques; mais il faudrait pour le nitrate reprendre la méthode graphique qui a été employée pour le chlorure.

# IV. — RELATIONS ENTRE LES SPECTRES DE RÉFLEXION DE QUELQUES COMPOSÉS DU NÉODYME

Les tableaux des spectres de réflexion qui font l'objet du chapitre précédent doivent encore être comparés les uns avec les autres. Le résultat de cette comparaison devrait, semble-t-il. nous amener à reconnaître une relation bien définie entre la composition chimique des corps et leurs spectres de réflexion. Mais ce n'est pas là ce qui se présente. Le problème ainsi posé est, dans l'état actuel de nos connaissances, trop vaste et trop difficile à résoudre; nous nous autorisons les considérations suivantes pour justifier du peu de précision de ces comparaisons '. Remarquons que notre représentation du mécanisme de l'absorption suppose avec raison des centres absorbants; mais nous ne savons pas quel est leur support: la molécule, l'atome, l'ion, l'électron ou le magnéton? Ces centres ont certainement des propriétés différentes suivant les substances. En examinant le tableau qui se trouve à la fin, nous voyons que pour tous les composés du néodyme il n'y a aucune raie ni aucun groupe de

¹ Qu'on nous permette à ce propos de remarquer que le but principal de ce travail n'était pas de rechercher les relations entre les spectres des composés d'un même corps, mais d'établir les spectres types de ces composés; ce n'est qu'à titre de complément que nous avons rédigé ce chapitre.

raies qui ait, dans tous les corps que nous avons étudiés, conservé sa position dans le spectre. On peut en inférer que ce n'est pas au métal néodyme que sont directement liés des centres d'absorption. En se contentant de relations plus vagues, on peut affirmer que les composés du néodyme sont tous caractérisés par des groupements situés entre 4200 et 4500Å, 5080 et 5480Å, 5700 et 6000Å. Mais cela ne veut pas dire grand'chose: on peut trouver pour l'erbium des groupements qui occupent presque les mêmes domaines <sup>1</sup>.

La complexité propre de chacun des spectres des composés du néodyme fait qu'il est impossible de suivre fructueusement les déplacements produits par la transformation chimique. Il existe cependant entre les lignes d'absorption d'un même spectre de réflexion des différences constantes de fréquence; ces différences se retrouvent dans les divers composés. On peut, par exemple, calculer, comme l'a fait Becquerel<sup>2</sup>, les fréquences propres des raies du sulfate anhydre et de celles du sulfure, et trouver entre les fréquences de certains groupes de l'un et de l'autre corps, une différence constante des fréquences pour toutes les lignes appartenant à ces groupes. On peut ainsi déceler deux relations entre les lignes: l'une, où la différence varie entre 28 et 31, l'autre, entre 36 et 41. Mais comme le remarque Becquerel, on peut obtenir des résultats constants en groupant les lignes de diverses manières; nous ajouterons de notre côté, qu'un groupe de raies appartenant, par exemple, à la catégorie où la différence est de 32, peut très facilement, en admettant une exactitude de + 2A dans la détermination de la longueur d'onde, être introduite dans le groupe où la différence est 38. Lorsqu'on sait la difficulté des déterminations, on se rend compte de l'incertitude qui préside à ces comparaisons: il est donc prudent de ne pas y attacher une trop grande importance. Il serait cependant intéressant de rechercher, s'il existe des différences constantes de fréquences entre des raies suffisam-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> K. A. Hoffmann et Kirhnreuter. Die Spectra der Erbiumverbindungen und die Valenzhypothese von Stark, Z. f. Phys. Chemie, 1910, Bd. 71, S. 314.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Becquerel, loc. cit., p. 277.

ment éloignées pour que les erreurs de la longueur d'onde n'influent pas trop sur les résultats.

Dans les pages qui précèdent nous avons insisté, à propos de nos recherches comme de celles que nous citons, sur les changements que l'abaissement ou l'élévation de température faisait subir au spectre de réflexion. Nous ne pouvons négliger dans une étude comparative un facteur de cette importance. C'est pour cela que nous renvoyons à plus tard la résolution de ces questions; nous nous contentons actuellement de noter les relations qu'à première vue on peut constater entre les spectres de réflexion des composés du néodyme.

Voyons d'abord les caractères généraux s'appliquant à tous les composés étudiés. L'absorption des sels du néodyme se limite à diverses régions plus ou moins larges. Dans chacune de ces régions, les groupes de lignes présentent des caractères particuliers; ainsi dans le rouge les bandes sont situées entre 6200 et 6800Å, elles sont larges, assez intenses et s'étendent souvent sans discontinuité sur un grand domaine; l'absorption terminale n'est jamais plus éloignée, dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, que 6900Å. C'est dans le jaune entre 5680 et 6000Å, que se trouvent, pour tous les composés, les absorptions les plus intenses et les plus caractéristiques; ces absorptions sont étroites, ont l'aspect de lignes, ou bien, s'il y a des bandes, elles ont des maxima très visibles. Dans chaque corps les lignes forment deux à deux ou trois à trois des groupements dont on peut dans certains cas suivre les déplacements d'un corps à l'autre.

Dans le vert jaune, entre 5060 et 5600Å, les lignes sont nombreuses, nettes, mais moins intenses que dans la région précédente. Entre 4700 et 4900Å, dans le bleu, il y a des lignes ou des bandes faibles, assez nettes, mais qui n'apparaissent pas pour chacun des corps. Dans le violet, de 4200 à 4500Å, des absorptions intenses caractérisent presque tous les composés. Enfin, l'absorption dans l'ultra-violet n'occupe que 200Å, de 3500 à 3700. Ces mêmes domaines sont ceux où les solutions de néodyme dans l'eau, absorbent.

Nous pouvons maintenant noter quelques caractères communs seulement à quelques-uns des corps étudiés et opérer un

groupement en tenant compte des lignes qui occupent dans chacun de ces composés les mêmes positions.

L'oxyde de néodyme a un spectre qui, par rapport à celui des autres composés, s'étend le plus vers le rouge: les spectres du sulfure, du chlorure et du bromure, tout en s'étendant vers les grandes longueurs d'onde moins que l'oxyde, ont avec l'oxyde ce caractère commun. Les hydrates, puis le carbonate et l'oxalate, enfin le sulfate et l'azotate, ont des spectres qui s'étendent de moins en moins vers le rouge; mais cela ne veut pas dire cependant que chacun de ces spectres se déplace de plus en plus vers le violet. L'étude précise de ces déplacements, car il y en a d'assez marqués, est très compliquée. Nous ne pouvons actuellement qu'effectuer des études partielles s'appliquant à des groupes chimiquement voisins. En considérant les trois hydrates et l'oxyde, on voit de suite que la perte en eau déplace le spectre vers le rouge; ce déplacement s'opère dans toutes les régions, mais il n'a pas partout la même valeur; en réduisant les longueurs d'onde en fréquences, on peut trouver des groupes de deux lignes qui ont subi, par suite de la transformation chimique, un même déplacement; d'autres groupes ont pris des positions qui ne correspondent pas du tout à un déplacement constant pour toutes les lignes du spectre. Dans les spectres du sulfure et de l'oxyde, il y a plusieurs lignes qui ne se sont déplacées que d'une quantité très faible, alors que d'autres lignes fortes et caractéristiques subissent de notables changements de position.

La présence dans les composés d'un radical acide a pour effet de déplacer l'ensemble du spectre vers le violet; ce déplacement est particulièrement remarquable dans le spectre du sulfate comparé à celui du sulfure. Les spectres de l'azotate, du sulfate, du carbonate, de l'oxalate montrent une disposition analogue des lignes en groupements caractéristiques dans le jaune et dans le vert. Les longueurs d'onde ne sont pas absolument les mêmes; les lignes apparaissent dans les uns qui sont absentes dans les autres; mais le type du spectre se conserve. Cette observation nous permet de dire que la fonction joue dans le spectre de réflexion un rôle plus grand, plus important que l'élément. Cette conclusion est encore appuyée par l'étude

des spectres du chlorure et du bromure de néodyme. On peut aussi observer entre les spectres du bromure et du chlorure, comme entre les spectres du carbonate et de l'oxalate, un certain caractère commun qui est nécessairement en relation avec la similitude chimique de ces corps.

Les faits que nous indiquons ne suffisent pas pour fonder une théorie explicative des spectres de réflexion; mais ils nous donnent cependant quelques indications sur la constitution de ces spectres et nous ouvrent la voie pour d'autres recherches.

#### RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Dans le cours des recherches que nous décrivons plus haut, nous avons touché à divers points qu'il n'est pas sans intérêt de résumer ici. Le but principal du travail a été la mesure et la description des spectres de réflexion de quelques composés du néodyme. Parti de l'hydrate Nd(OH)<sub>3</sub>, nous établissons l'existence de deux autres hydrates et nous donnons les longueurs d'onde et décrivons les spectres de réflexion de ces trois composés.

A propos de l'oxyde, après la description du spectre type, nous rappelons les relations du spectre de réflexion avec le spectre d'émission de l'oxyde. Nous passons au sulfure et, reprenant les travaux de Becquerel, nous donnons un spectre type comprenant un très grand nombre de lignes.

Le spectre du sulfate anhydre est comparé aux spectres de divers sulfates étudiés par Becquerel. Le chlorure de néodyme nous permet d'attirer l'attention sur le rapport des spectres de dissolution et des spectres de réflexion. Ensuite nous décrivons et mesurons les spectres du bromure, du carbonate, de l'oxalate. L'azotate sec et l'azotate fondu nous fournissent une étude comparative des deux spectres et nous les rapprochons du spectre de l'azotate en dissolution.

A propos de l'un ou l'autre de ses composés, nous signalons diverses observations: Ainsi la présence d'un corps étranger, l'influence de la température, du mode de préparation, ont été caractérisés par plusieurs exemples. Enfin, dans un dernier

$_{1)_{3}} + 10 \Pi_{2} O.$	Oxalate de néodyme = $\mathrm{Nd}_2(\mathrm{G}_2\mathrm{O}_4)_5 + 10\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ . Azotate de néodyme = $\mathrm{Nd}(\mathrm{A}_2\mathrm{O}_3)_3.6\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ . » fondu.	X. Oxalate de XI. { Azotate de % % % % % % % % % % % % % % % % % %	$= 2Nd_2O_3.6H_2O.$ = $2Nd_2O_3.3H_2O.$ = $2Nd_2O_3.3H_2O.$	I. 1°r hydrate de néodyme = $2Nd_2O_3 \cdot 6H_2O_3$ . II. 2°°° » » = $2Nd_2O_3 \cdot 3H_2O_3$ . III. 3°°° » » = $2Nd_2O_3 \cdot 3H_2O_3$ .	I. ler hydrate II. 3me » III. 3me »
			LÉGENDE		
00	0 6500	5500 6000	55	4500	7
		سطمل شد س	<b>a</b>	3	4
כ	J	. 9 81 .	3		•
			.		، ۱۱۱۰ ا حادا اس
-	] ] -				-
-			Ξ		-
נ	] 3	. 9 91	, · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	3		]		-
		4-111	3		2
		11:1:11:11			
			. 11 1 g 1, . 1s	3 -	. = .
		יייחדותו י	allin.		1
	ם מ	n p ( ) u	L. L.U . LD.	1 1 1	1 11
		-	uti. Ilitoti c		. pl
		מר טר	271		
		1 11 11	3		
	•		!	,	

V. Sul'ure de néodyme =  $Nd_2S_3$ . VI. Sulfate de néodyme =  $Nd_2(SO_4)_3$ . VII. Chlorure de néodyme =  $NdCl_3$ . VIII. Bromure de néodyme =  $NdBr_3$ . IX. Carbonate de néodyme =  $Nd_3(CO_3)_9$ .

dissont. XIV. A Azotate de néodyme solide.

Chlorure de néodyme solide.

dissout.

chapitre, nous étudions les relations entre la composition chimique des composés du néodyme et leurs spectres de réflexion.

Les résultats de ce travail sont donc: 1° l'établissement des spectres types de réflexion de composés solides du néodyme; 2° la fixation de points de départ de nouvelles études qui pourront porter, soit sur les spectres propres à certains composés, soit sur les relations entre ces spectres, soit sur les transformations que les changements de conditions physiques et chimiques font subir aux spectres de réflexion.

# THÉORIE MATHÉMATIQUE

DE

# L'ÉCHELLE MUSICALE

PAR

#### Alph. VAUCHER

(Avec les planches III et IV)

Des réserves ont été formulées à l'égard de l'exactitude de l'échelle de sons donnée depuis des siècles par les physiciens <sup>1</sup>, telle qu'elle fut reprise par Helmholtz et autres savants et qu'on la retrouve encore, parfois sous la dénomination d'échelle de Zarlin, dans la plupart des traités d'acoustique et de musique.

Si cette gamme, qui a à sa base certains intervalles harmoniques qu'elle adopte absolument à l'exclusion d'autres, devait être considérée comme la seule à déduire rigoureusement des lois de la résonance et de l'affinité des sons, il n'en pourrait pas moins être encore excessif d'en conclure qu'elle soit exactement celle réclamée par l'organisme d'ensemble, fort complexe et non entièrement connu, d'où dépend ce qu'on peut appeler, symboliquement, « le sens musical ». Il n'est point invraisemblable d'admettre que celui-ci puisse aussi être susceptible d'apprécier des éléments d'un autre ordre.

Il peut donc être intéressant, sans préjuger des origines de la gamme musicale, de définir tout d'abord d'après la pratique et l'expérience musicales, la forme dans laquelle on constate réellement l'échelle dérivant de la gamme fondamentale <sup>2</sup> et les

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Voir en particulier: « De la Théorie mathématique de la musique », par Alexandre-P. Prevost, Archives des Sciences phys. et nat., 1862.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Pour éviter un malentendu, il y a lieu d'attirer l'attention sur le fait qu'en dehors de toute question d'écriture musicale, l'évolution de la musique ne réside pas, depuis des siècles tout au moins, dans des modifications de l'échelle même des intervalles, mais seulement dans la manière de concevoir leurs groupements multiples en consonances et dissonances.

combinaisons des divers intervalles y intervenant, pour les comparer ensuite soit à celles de Pythagore, de Zarlin, d'Euler, tempérée, etc., soit encore à celle plus ou moins définie par l'écriture musicale même; on pourra alors mieux rechercher les explications des divergences entre elles ou des contradictions qu'on rencontre entre les affirmations des physiciens et des musiciens, souvent aussi, il faut le reconnaître, entre celles de ces derniers, parfois même, entre celles émises par l'un seul d'entre eux.

### I. — Forme et propriétés générales de l'échelle

# § 1. — Définitions et notions préliminaires

Quelles que soient son origine et la valeur relative de ses divers degrés, sera appelée gamme fondamentale celle des sept sons, désignée en musique sous le nom de majeure et comprenant à partir d'une tonique appelée ut<sub>0</sub> les notes dites naturelles ré<sub>0</sub> mi<sub>0</sub> fa<sub>0</sub> sol<sub>0</sub> la<sub>0</sub> si<sub>0</sub>, complétée par une huitième note, ut<sub>1</sub>, désignée du même nom que la première, à laquelle on la considère, non comme identique, mais comme semblable. Deux notes semblables sont alors celles différant d'un ou plusieurs intervalles dits d'octave.

En dehors de sa définition physique d'intervalle de deux sons ayant, l'un par rapport à l'autre, un nombre double de vibrations, l'octave, désigné ici par  $\mathbf{z}_0'$ , sera tout d'abord défini par la relation  $\mathbf{z}_0' = \mathbf{z}_1' + \mathbf{z}_2' + \ldots + \mathbf{z}_7'$ , ces symboles représentant les sept intervalles successifs de la gamme fondamentale d'ut\_0 à ut\_1, ¹ et en admettant la notion d'étendue des intervalles, telle que l'entendent les musiciens. Mais si l'on définit les intervalles par les rapports  $\mathbf{z}_1$ ,  $\mathbf{z}_2$ , etc. des nombres de vibrations des sons extrêmes qu'ils embrassent chacun, la décomposition de l'octave en ces 7 intervalles ci-dessus sera exprimée par la relation  $\mathbf{z}_0 = \mathbf{z}_1 \, \mathbf{z}_2 \, \mathbf{z}_3 \, \ldots \, \mathbf{z}_7$ , identique à la précédente, à la condition évidemment de relier entre eux les symboles des deux modes de représentation par les équations :  $\mathbf{z}_0' = \log \mathbf{z}_0$   $\mathbf{z}_1' = \log \mathbf{z}_1 \, \ldots$  etc. ...  $\mathbf{z}_7' = \log \mathbf{z}_7$ .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Les notes semblables à ut<sub>0</sub>, ré<sub>0</sub>, à 1, 2, etc. octaves au-dessus, respectivement au-dessous, seront toujours désignées ici par ut<sub>1</sub>, ré<sub>1</sub>, etc., ut<sub>2</sub>, ré<sub>2</sub>, etc., respectivement ut<sub>1</sub>, ré<sub>-1</sub>, etc., ut<sub>-2</sub>, ré<sub>-2</sub>, etc.

Ainsi, deux intervalles étant déterminés par les rapports de vibrations  $\mathbf{z_1}$  et  $\mathbf{z_2}$ , leur étendue relative q, qui pour éviter tout malentendu sera désignée ici par rapport d'étendue, sera définie par l'équation

 $z_{_1} = z_{_2}{}^{q_{_1-2}} \quad \text{ou} \quad q_{_1-2} = \frac{\log\,z_{_1}}{\log\,z_{_2}}$ 

et si q est un nombre entier, 2, 3, etc. ..., on considérera l'intervalle  $z_1$ , comme « double », « triple », etc. de celui  $z_2$  (¹).

Pour suivre parallèlement les notions d'étendue des musiciens et des rapports de nombres de vibrations correspondants, nous poserons pour simplifier les équations relatives au second mode de faire, et les énoncerons d'après le premier mode, ce qui, malgré son illogisme apparent, a quelques avantages d'ordre pratique.

Ainsi si trois intervalles déterminés par  $z_1$ ,  $z_2$ ,  $z_3$  sont tels que  $z_1 = z_2 z_3$ , nous dirons par abreviation que l'intervalle (sous-entendu « défini par »)  $z_1$  est égal à la somme de ceux  $z_2$  et  $z_3$ , ou encore, par extension de certaine terminologie musicale, que  $z_1$  est égal à  $z_2$  augmenté de  $z_3$ , ou que

$$z_2 = \frac{z_1}{z_3} = z_1 z_3^{-1}$$

est égal à  $z_t$  diminué de  $z_s$ , conséquemment qu'un intervalle  $z_t$ , de valeur numérique  $z_t=1$  est nul z.

# § 2. — L'échelle musicale sous forme algébrique

Quelles que soient l'échelle des sept intervalles de la gamme fondamentale, les interversions apportées dans leur ordre de succession qui comportent entre autres les gammes dites « mineures », la première note prise comme « tonique », c'està-dire quelles que soient les multiples combinaisons des intervalles par addition, soustraction (au sens des musiciens) et

¹ Ne pas confondre « intervalle double » avec intervalle « redoublé », ce dernier qualificatif s'appliquant généralement à un intervalle augmenté d'un ou plusieurs octaves.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ces qualificatifs ne prendront leur sens plus restreint, d'usage en musique, que lorsqu'ils ne seront suivis d'aucun complément; ce sera le seul cas où l'« augmentation » ou la « diminution » s'entendront de l'intervalle de seconde chromatique des musiciens, défini plus loin.

142 THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉCHELLE MUSICALE

répétition des uns et des autres, l'intervalle z en résultant, sera exprimé par rapport à la tonique initiale, par la relation

$$z \, = \, z_1^{\,\,\gamma_1} z_2^{\,\,\gamma_2} \ldots z_7^{\,\,\gamma_7}$$

où  $\gamma_1, \gamma_2, \ldots \gamma_7$  sont des exposants entiers, positifs ou négatifs. Cela nous paraît être l'expression algébrique la plus générale <sup>1</sup> pouvant renfermer celle de tous les intervalles de l'échelle musicale. Mais elle peut être ramenée à une forme plus simple par l'élimination d'un certain nombre de ses variables, entre lesquelles existent, quelle qu'en soit l'origine, certaines relations reconnues par l'expérience et la pratique musicales.

On peut tout d'abord constater que quelle que soit l'étendue relative des intervalles ut\_o/ré, ré/mi et mi/fa, elle est semblable à celle : sol/la, la/si et si\_o/ut\_, quelle que soit d'ailleurs la valeur exacte de l'intervalle fa/sol dont la dernière note de la première succession diffère de la première note de l'autre. Ce sont deux successions semblables, d'où l'on déduit directement les trois relations particulières :

$$\mathbf{z}_1 = \mathbf{z}_5, \quad \mathbf{z}_2 = \mathbf{z}_6 \quad \text{et} \quad \mathbf{z}_3 = \mathbf{z}_7$$

qui confirment que les intervalles  $ut_o/sol_o$ ,  $r\acute{e}_o/la_o$ ,  $mi_o/si_o$ ,  $fa_o/ut_o$ , définis par les musiciens comme ceux de *quinte* sont égaux, les trois équations ci-dessus pouvant s'écrire

$$\begin{split} z_1(z_2z_3z_4) &= (z_2z_3z_4)z_5, \ z_2(z_3z_4z_5) = z_3z_4z_5)z_6, \ z_3(z_4z_5z_6) = (z_4z_5z_6)z_7 \\ \text{qui ont successivement un même membre.} \end{split}$$

Cette relation générale renferme comme cas spéciaux les échelles de Pythagore, de Zarlin et d'Euler, suivant qu'on considère les 7 variables y figurant comme ne dépendant en réalité que de deux ou trois intervalles fondamentaux identifiés aux deux ou trois premiers harmoniques, un intervalle quelconque z prenant alors la forme  $z=2^2\,3^\beta\,5^\gamma$  où  $a,\beta$  et  $\gamma$  sont des exposants entiers, positifs, négatifs ou nuls et en particulier  $\gamma$  toujours nul dans le premier cas. Les échelles de Zarlin et d'Euler sont en principe les mêmes et en fait identiques dans les valeurs qu'elles assignent aux notes naturelles ; si elles diffèrent au delà, c'est que dans l'une et l'autre il est abusif d'y parler de la valeur d'une note accidentée, celle-ci, telle qu'un fa‡, y étant essentiellement dépendante de la tonalité ; il faut y admettre plusieurs fa‡, etc., ce qui n'est pas le cas dans des échelles fonction de 2 intervalles, telles que celle de Pythagore.

L'égalité de ces 4 « quintes », dont la première est en fait l'intervalle dont la première succession se trouve transposée dans l'autre, en particulier de la dernière  $fa_0$ 'ut, avec les deux autres que les musiciens définissent encore comme telles dans la gamme fondamentale, celles  $\mathrm{sol}_{\scriptscriptstyle{0}}/\mathrm{r\acute{e}}_{\scriptscriptstyle{1}}$  et  $\mathrm{la}_{\scriptscriptstyle{0}}$  mi, conduit aux deux relations supplémentaires :

$$z_4 z_5 z_5 z_6 = z_5 z_5 z_7 z_1$$
 et  $z_5 z_6 z_7 z_1 = z_6 z_7 z_1 z_2$ , d'où  $z_4 = z_1$  et  $z_5 = z_2$ 

Par ce système de 5 équations particulières, exprimant en fait ce qu'on pourrait appeler le *principe de l'égalité des six quintes fondamentales* <sup>1</sup>, se résolvant en :

d'une part et 
$$\begin{aligned} z_1 &= z_2 = z_4 = z_5 = z_6 = x \\ z_3 &= z_7 = v \end{aligned}$$

d'autre part, on voit que l'expression générale d'un intervalle dépend en réalité de deux seules variables, telles que x et y, dénommées secondes majeure et mineure et pourra s'écrire  $z=x^a\,y^b\,(^2)$  où a et b sont des exposants entiers  $\pm$ , relation devenant en particulier pour l'octave :  $z_0=x^5\,y^2$ .

La gamme fondamentale, prolongée au delà de la note d'octave  $ut_1$ , sera alors représentée par rapport à  $ut_0$  par les expressions du tableau ci-dessous :

$ut_o$	réo	$mi_0$	fao	solo	la <sub>o</sub>	$si_0$	$ut_1$	$r\acute{e}_1$	mi,	$fa_1$	solı
1	X	$\mathbf{x}^2$	$x^2y$	$x^3y$	$x^4y$	$x^5 y$	$\mathbf{x}^5  \mathbf{y}^2$	$x^6 y^2$	$x^7y^2$	$x^7y^3$	$x^8y^3$

¹ Ce principe n'entraîne pas avec lui l'obligation d'une quinte de valeur « harmonique ». Il ne sera certainement contesté par aucun musicien pratiquant les instruments à cordes, mais il serait à désirer que des physiciens voulussent bien le vérifier, non seulement avec le concours de violonistes, etc., mais aussi de chanteurs (car on peut en effet objecter que le violon n'est pas un instrument à sons entièrement libres), en contrôlant d'une manière relative les successions et relations ci-dessus.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dans cette expression, la somme des exposants a et b, quand ils sont tous deux positifs, augmentée d'une unité, correspond, dans la terminologie musicale, au rang de l'intervalle. Ainsi les expressions  $\mathbf{x}^2$  et  $\mathbf{x}\mathbf{y}$ , sont toutes deux des tierces, l'une majeure, l'autre mineure ;  $\mathbf{x}^3$  et  $\mathbf{x}^2\mathbf{y}$  sont la quarte augmentée et la quarte ;  $\mathbf{x}^3\mathbf{y}$  et  $\mathbf{x}^2\mathbf{y}^2$  sont la quinte et la quinte diminuée ; celle de  $\mathbf{x}^5\mathbf{y}^2$  est l'octave ;  $\mathbf{x}^8\mathbf{y}^3$  la douzième (ou quinte redoublée), etc.

### 144 THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉCHELLE MUSICALE

Si la tonique change, et suivant celle-ci, pour reproduire la même succession d'intervalles, certains d'entre eux devront être « augmentés » ou « diminués » d'un intervalle  $\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{v}}$ , la seconde chromatique des musiciens, la note naturelle étant alors simplement dièsée dans le premier cas, bémolisée dans le second. Ces simples accidents sont ceux qui interviennent à la clé des 15 tons majeurs et 15 tons mineurs dans lesquels il est d'usage d'écrire en musique, et au delà desquels certaines notes naturelles devraient subir des altérations de la forme  $\binom{x}{v}^{\gamma}$ où l'exposant γ, entier ±, est le degré de l'accident, positif pour les dièses et négatif pour les bémols. Ainsi il est à retenir que les 15 tonalités d'usage en musique paraissent avoir été dictées par une simple question d'orthographe musicale, ce à quoi nous reviendrons. Cette première échelle de notes permet de définir les expressions algébriques des 13 intervalles résultant directement de la gamme fondamentale, autrement dit les 13 intervalles fondamentaux, qu'on trouvera exprimés sous colonnes 1 bis et 3 du tableau suivant. Les notes correspondant à ces intervalles par rapport à la tonique ut, sont indiquées sous colonne 4 et celles naturelles formant ces intervalles fondamentaux, sous colonne 1. De ces 13 intervalles il est aisé de voir que pour autant qu'une seconde mineure soit inférieure à une seconde majeure, 12, qu'on pourrait appeler principaux, peuvent être classés rigoureusement par ordre de grandeur, selon numérotation sous colonne 2; nous y reviendrons au § suivant, tandis que l'un, sous chiffre 6 a, la quinte diminuée, ou double tierce mineure, d'expression x²y² n'a pas, de ce point de vue, une position précise par rapport à la quarte augmentée (le triton des anciens, d'expression x<sup>3</sup>, leur variation possible se mouvant partiellement dans le même espace.

De leur différence, que nous désignerons par c, exprimée algébriquement par

 $\frac{x^3}{x^2y^2} = \frac{x}{y^2} = xy^{-2}$ 

qui est également celle d'une seconde chromatique à une seconde mineure

$$\frac{x}{y} \cdot y^{-1} = \frac{x}{y^2}$$

ou d'une seconde majeure à deux secondes mineures, différence positive, nulle ou négative, suivant que

$$c=xy^{-2} \mathop{\gtrless}\limits_{\textstyle \sim} 1$$

et qui sera appelée *le comma* <sup>1</sup>, prenant en particulier la valeur spéciale

 $c - \frac{3^{12}}{2^{19}} = \frac{531441}{524288} = 1,01364$ 

le comma de Pythagore, dans l'échelle basée sur l'octave et la quinte harmoniques, ou celle

$$c = \frac{5^3}{2^7} = \frac{125}{128} = 0,9765$$

dans l'échelle basée sur l'octave et la tierce harmoniques, ou celle c=1 dans l'échelle dite uniformément tempérée  $^{\circ}$  où  $x=y^{\circ}$ , de même que de sa fixité ou variabilité éventuelle, dépend en fait la solution des discussions, affirmations paradoxales ou contraires, sur la position relative des notes diésées et bémolisées voisines, et d'autres questions connexes, le nombre réel des notes et tonalités, le degré de régularité de l'échelle, etc.

<sup>1</sup> Il ne s'agit pas ici du « comma des physiciens » défini par la fraction

$$\frac{81}{80} = \frac{3^4}{2^4.5} = 1,0125$$

qu'il serait plus judicieux d'appeler le coefficient d'indétermination de la valeur numérique exacte des intervalles, ni de diverses autres fractions telles que

$$\frac{128}{135} = 1,02400, \quad \frac{648}{625} = 1,0368$$

parfois ainsi dénommées, dont la première, appelée aussi le ½ de ton mineur, est la valeur inverse du comma définissant une échelle à base de tierce harmonique, et la seconde, appelée aussi parfois le ¼ de ton majeur est le comma de Pythagore divisé par la fraction 25/24, cette dernière donnée souvent et à tort comme l'expression d'une seconde chromatique.

Voir plus loin au § 12 « gamme des physiciens ».

<sup>2</sup> Elle sera appelée parfois « l'échelle du demi-ton » ; ce demi-ton s'entendant alors uniquement d'un intervalle particulier de seconde mineure, tel que doublé il soit égal à une seconde majeure.

12	octave	1	2	2	0	1	1	$\mathrm{ut}_{_1}$	)	ut,	$-x^5y^2$	12	Octave	ut, ut,
11	1,8114 1,1041 7me majeure	1,1041	1,8114	13	5/35	. 7	1	S.	~ ~ «	SI.	x <sup>5</sup> y	11	7 <sup>me</sup> majeure	sio mi <sup>1</sup>
10	1,0404 7me mineure		1,8114	1,7411	/35	6,	1/6	sib	×	sib	x <sup>4</sup> y <sup>2</sup>	10	7 <sup>me</sup> mineure	$\frac{\operatorname{ut_1}}{\operatorname{r\acute{e}_0}} = \frac{\operatorname{r\acute{e}_1}}{\operatorname{ini_0}} = \frac{\operatorname{fa_1}}{\operatorname{80l_0}} = \frac{\operatorname{80l_1}}{\operatorname{la_0}} = \frac{\operatorname{la_1}}{\operatorname{8l_0}}$
9	sixte maj.	1,0612	1,6407	1,7411	3/35	2/2	4/5	la	 v v	la	x <sup>4</sup> y	9	sixte majeure	$\frac{\mathrm{la}_{0}}{\mathrm{ut}_{0}} = \frac{\mathrm{si}_{0}}{\mathrm{re}_{0}} = \frac{\mathrm{re}_{1}}{\mathrm{fa}_{0}} = \frac{\mathrm{mi}_{1}}{\mathrm{sol}}$
30	1,6407 1,0824 sixte min.	1,0824	1,6407	1,5157	4/35	5/7	3/6	lab	ич	lab	$x^3y^2$	œ	sixte mineure	
~1	1,4860 1,0200 quinte	1,0200	1,4860	1,5157	1/36	1/2	3/5	sol	۰ -	sol	x <sup>n</sup> y	7	quinte	$\frac{sol_0}{ut_0} = \frac{la_0}{r\dot{e}_0} = \frac{si_0}{m\dot{l}_0} = \frac{ut_1}{fa_0} = \frac{r\dot{e}_1}{sol_0} = \frac{m\dot{i}_1}{s\dot{i}_0}$
6 b	1,3459 1,1262 quarte augm.	1,1262	1,3459	1,5157	6/35	3/2	3/5	fa#	< (	fa#	×3	6 6	quarte augm.	sio (triton)
6 a	1,4860 1,1262 quinte dimin.	1,1262	1,4860	1,3195	6/	4/2	2/5	solb	. v	solb	x 2y 2	6 a	quinte dimin.	fa: Siv
יט	1,3459 1,0200 quarte	1,0200	1,8459	1,3195	1/35	3/7	2 / 2	fa	×	fa	x <sup>2</sup> y	en	quarte	$\frac{fa_0}{ut_0} = \frac{sol_0}{r\dot{e}_0} = \frac{la_0}{m\dot{t}_0} = \frac{ut_1}{sol_0} = \frac{r\dot{e}_1}{la_0} = \frac{m\dot{t}_1}{8\dot{t}_0}$
4	1,2190 1,0824 tierce maj.	1,0824	1,2190	1,3195	35	15	2/6	mi	~ ~ <	mi	X	4	tierce maj.	$\inf_{ut} = \frac{la}{la} = \frac{si}{sol}$
ట	1,2190 1,0612 tierce min.	1,0612	1,2190	1,1487	3/35	10/	9/1	mib	×	mib	ху	లు	tierce min.	$\frac{fa}{r\dot{\theta}} = \frac{sol}{mi} = \frac{ut_i}{la_0}$
19	1,0404 seconde maj.	1,0404	1,1041	1,1487	2/35	1/7	1/6	ré	<	ré	×	ιŞ	seconde maj.	
	1,1487 (sec. chrom.)	1,1487	1	1,1487	7/35	0	1/5	nta	y x	(ut#)	ч×		(sec. chrom.)	
-	1,1041 1,1041 seconde min.	1,1041	1,1041	1	/35	/3	0	réb	_	réb	y	-	seconde min.	$\frac{f_{n_0}}{mi_0} = \frac{ut_1}{si_0}$
	0,9057 1,2683 (comma)	1,2683	0,9057	1,1487	. 25	7	٠, -	SI.	y.	(si ,*)	y, x		(comma) c-	N'y sont pas compris
7	(unisson)							uto		$ut_o$		N <sub>e</sub>	(unisson)	
(2)	(1 bis)	(12)	(11)	(10)	(9)	(S)	(7)	(6)	(5)	(4)	(3)	(2)	(1 bis)	(1)
Ordre d	intervalles	Variation maxim.	н	Limites $y = 1 \mid y$ :	Variation maxim.	м	$\begin{array}{c c} & \text{Limites} \\ y = 1 \mid y \end{array}$	Désign	Degrés l'échelle fouda	l'interva	Expre	Ordre d		нез / посез панителез
e gran	Désignation des	циев	Valeurs numériques pour zo = 2	Valeur po	par	Etendue relative par rapport à l'octave ze	Etendu	ation otes	successi des 13 mentale	dėlimita ille à pa d'uto	ssion rvalle	e gr <b>a</b> n	définis par	Les 13 intervalles fondamentaux définis par
deur		alles	sinterv	limites et variation maxim. des intervalles	ation ma	et vari	Limites	des	fs de notes			deur		

## § 3. - Les limites de la valeur d'un intervalle

Les limites de la valeur d'un intervalle d'expression générale  $x^ay^b$  indiquée au tableau précédent pour les 13 fondamentaux, auxquels sont ajoutés la seconde chromatique et le comma. envisagées du point de vue qu'une seconde mineure étant inférieure à une seconde majeure, c'est-à-dire que la seconde chromatique ne peut être nulle, mais que son expression  $x^a$  a une valeur numérique supérieure à l'unité, relativement à l'un d'entre eux pris comme unité de comparaison, l'octave  $z_o$  par exemple, s'obtiennent en considérant les limites extrêmes :

$$y = 1$$
 et  $y = x$ 

pour lesquelles x, en fonction de  $z_0 = x^5 y^2$  deviendra :

$$z_0^{-1/_5}$$
 et  $z_0^{-1/_2}$ 

et conséquemment l'intervalle xa yb sera compris entre :

c'est-à-dire qu'en fonction de z<sub>0</sub> il sera compris entre

$$z_0^{\frac{a}{5}}$$
 et  $z_0^{\frac{a+b}{7}}$ 

La variation maximum sera conséquemment

$$\frac{a}{z_0^{\frac{5}{5}}} - \frac{a+b}{7} = z_0^{\frac{2a-5b}{35}}$$

et en dehors de sa valeur nulle, correspondant à l'octave pour lequel a=5 et b=2, ou à ses redoublements, elle sera évidemment la plus petite et égale à  $\frac{1}{35}$  d'octave pour  $2a-5b=\pm 1$ , équation dont les seules solutions sont données par l'un ou l'autre des systèmes

$$\begin{cases} b = 1 + 2\lambda \\ a = 3 + 5\lambda \end{cases} \text{ et } \begin{cases} b = 1 + 2\lambda \\ a = 2 + 5\lambda \end{cases}$$

où  $\lambda$  est un nombre entier  $\pm$ . Les intervalles remplissant cette condition de variation minimum seront en conséquence de l'une ou l'autre des expressions :

(1) 
$$x^{a'}y^{b'} = x^{3+\delta\lambda}y^{1+2\lambda} = x^3y(x^5y^2)^{\lambda}$$

soit une quinte simple ou redoublée

(2) 
$$x^{a''}y^{b''} = x^{2+5\lambda}y^{1+2\lambda} = x^2y(x^5y^2)^{\lambda}$$

soit une quarte simple ou redoublée. Ce qualificatif « redoublé » s'entendant comme augmenté ou diminué d'un certain nombre λ d'octaves. Ainsi dans l'échelle d'un octave, la quinte et la quarte sont les intervalles dont la variation d'étendue possible sera la moindre et inférieure à 1/35 d'octave.

Au tableau précédent, sous colonnes 7 à 12, sont données les limites et l'écart maximum possible, soit par rapport à l'octave  $z_0$ , soit sur base de l'octave harmonique  $z_0=2$  où l'on verra que la quarte et son intervalle complémentaire <sup>1</sup> la quinte ont chacune un écart de variation inférieur à  $2^{1/3}=1,0200$ , compris pour la quinte entre les valeurs limites  $2^{3/2}=1,5157$  et  $2^{3/2}=1,4860$ , c'est-à-dire pouvant varier de  $1^{-0}/_0$  au maximum au-dessous ou au-dessus de sa valeur harmonique  $3/_2=1,5$ .

Cette variation est inférieure à  $^2/_{35}$  d'octave pour la seconde majeure,  $^3/_{35}$  pour la tierce mineure,  $^4/_{35}$  pour la tierce majeure,  $^5/_{35}$  pour la seconde mineure,  $^6/_{35}$  pour la quarte augmentée et son intervalle complémentaire la quinte diminuée,  $^7$   $_{35}$  pour la seconde chromatique,  $^{12}/_{35}$  d'octave pour le comma. L'écart maximum du comma entre ses limites peut donc être double de celui le plus élevé qu'on rencontre dans les intervalles fondamentaux, ou 12 fois celui de la quinte; de ce point de vue, le comma est le moins déterminé de tous les intervalles mentionnés jusqu'ici.

## § 4. — Echelles symétriques, intervalles complémentaires

Les 13 intervalles fondamentaux portés à partir d'une même tonique ut<sub>0</sub> divisent l'échelle d'un octave en 13 degrés de trois types, indiqués sous colonne 5 du tableau précédent, soit 8 secondes mineures, 4 secondes chromatiques et 1 comma. Les décompositions correspondantes de l'octave sont représentées par les expressions :

$$z_0 = y^8 \left(\frac{x}{y}\right)^4 c = y^{12} c^5 = x^5 y^2 = y^7 \left(\frac{x}{y}\right)^5$$

¹ Sont appelés « complémentaires » deux intervalles dont la somme est égale à un octave; ce sont au tableau précédent ceux dont la somme des numéros d'ordre est égale à 12. Ils sont dits aussi « renversés ».

dont l'avant-dernière se rapporte aux gammes majeures et mineures et la dernière à la gamme dite chromatique de 12 intervalles, que l'écriture musicale indique par 7 secondes mineures et 5 secondes chromatiques par octave.

Au centre de cette échelle de 13 degrés figure un « comma », de sens positif ou négatif à partir du solb, ou nul, d'où se succèdent dans le même ordre, descendant vers ut, et ascendant vers ut, 4 secondes mineures et 2 secondes chromatiques. Ce sont des successions symétriques dans lesquelles les expressions algébriques des notes symétriques deux à deux par rapport au comma central, sont en même temps celles d'intervalles qui, ajoutés l'un à l'autre, formeront un intervalle d'octave et qu'on peut appeler complémentaires: tels sont ceux du tableau précédent, dont la somme des numéros d'ordre est toujours égale au chiffre 12, entre autre la quinte et la quarte, dont le produit des expressions algébriques est égal à  $\mathbf{x}^5 \mathbf{y}^2$  et dont l'écart possible dans les limites définies au § 3 est le même.

Si l'une des successions symétriques ci-dessus est transposée d'un octave (au-dessus par exemple), l'échelle des 13 notes fondamentales se divisera en deux successions de notes symétriques par rapport à la tonique  $\mathrm{ut}_{\mathrm{o}}$  sous la forme :

$$\mathbf{r\acute{e}_{\_1}}^b \ \ \mathbf{mi_{-_1}}^b \ \ \mathbf{fa_{\_1}} \ \ \mathbf{sol_{\_1}}^b \ \ \mathbf{la_{\_1}}^b \ \ \mathbf{si_{\_1}}^b \ \ \mathbf{ut_0} \ \ \mathbf{r\acute{e}_0} \ \ \mathbf{mi_0} \ \ \mathbf{fa^{\sharp}} \ \ \mathbf{sol_0} \ \ \mathbf{la_0} \ \ \mathbf{si_0} \ (^1)$$

auxquelles on peut ajouter les notes symétriques supplémentaires ut\_1 d'un côté et ut₁ de l'autre; on obtient alors deux successions semblables de la gamme d'ut majeur, qui sont sa transposition en ton de ré et en ton de ré . Les expressions algébriques des notes symétriques par rapport à la tonique ut₀ sont inverses, c'est-à-dire leur produit égal à l'unité, autrement dit la somme des intervalles correspondant est nulle, en considérant comme sens positif celui d'une succession d'intervalles ascendante et négative celui d'une succession descendante.

 $<sup>^{\</sup>rm 1}$  Ces deux successions de notes peuvent s'obtenir l'une par six quintes ascendantes, l'autre par six quintes descendantes, à partir de la tonique ut\_0.

### 150 THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉCHELLE MUSICALE

Ne fut-ce que par raison de symétrie, apparemment non indifférente à l'esthétique musicale. l'échelle de 21 notes, dont 7 naturelles, 7 diésées et 7 bémolisées, pèche par excès ou par défaut. Si on ne la réduit pas aux 13 notes, dont 2 coïncident éventuellement, correspondant aux intervalles fondamentaux, il faut alors la compléter au moins à 25 notes, comme on la trouvera au tableau I (voir Pl. III), par l'adjonction des notes si\_1 bb mi\_1 bb la\_1 bb ré\_1 bb. symétriques de celles ré\_ la\_ mi\_ si\_ par rapport à la tonique ut\_, ses divers degrés étant alors exprimés par les notes :

$$sol_{\_1} \mid r\acute{e}_{\_1} \mid la_{\_1} \mid mi_{\_1} \mid si_{\_1} \mid fa_{\_1} \not \mid ut_{\_1} \not \mid sol_{\_1} \not \mid r\acute{e}_{\_1} \not \mid la_{\_1} \not \mid mi_{\_1} \not \mid si_{\_1} \not \mid$$

et celles symétriques de :

$$fa_0 \ \mid \ si_0{}^b \mid \ mi_0{}^b \mid \ la_0{}^b \mid \ r\acute{e}_0{}^b \mid sol_0{}^b \mid \ ut_0{}^b \mid \ fa_0{}^b \mid \ si_0{}^{bb} \mid mi_0{}^{bb} \mid \ la_0{}^{bb} \mid r\acute{e}_0{}^{bb}$$

dont le schéma de groupement symétrique de part et d'autre de la tonique  $\mathrm{ut}_{\circ}$  sera :

42 II 10 9 8 7 6 5 .4 3 
$$(re_{o}^{bb})$$
  $re_{o}^{bb}$   $-re_{o}^{b}$   $-mi_{o}^{bb}$   $mi_{o}^{b}$   $La_{o}^{b}$   $La_{o}^{b}$ 

Ce schéma où l'on voit entre autres deux manières particulières d'écrire la gamme chromatique de 12 intervalles par octave, ni plus, ni moins vicieuses que toute autre (§ 14), ne préjuge pas de la position du si\_1² et de sa note symétrique ré\_bb par rapport à ut\_0, sur lequel elles peuvent coı̈ncider (conséquemment on aurait aussi fa² = solb, mi = fab, ré = mibb, etc.), ou dont elles peuvent s'écarter symétriquement dans un sens ou l'autre, suivant que

$$c \gtrapprox 1$$

Ce schéma indique le sens du déplacement des notes de l'échelle suivant celui du comma, mais non son importance qui est variable pour les divers degrés de l'échelle, le déplacement du si<sup>#</sup> n'entraînant pas seulement celui du sol<sup>b</sup> par rapport au fa<sup>#</sup>, mais aussi celui du sol<sup>#</sup> relativement au fa<sup>#</sup>, etc.

Il faut donc bien remarquer que deux échelles à comma inverse, c'est-à-dire où le si\_i de l'une est le ré₀bb de l'autre et vice-versa, ne comportent pas que de simples substitutions de notes diésées à des notes bémolisées, telles que celle du fadans l'une par le solb dans l'autre et vice-versa.

Les 25 degrés de l'échelle symétrique de 25 notes, comprenant 4 secondes mineures, 8 diastèmes et 13 commas, soit trois types d'intervalles, se succèdent comme indiqué sous colonne 1 du tableau I (Pl. III).

La décomposition de l'octave correspondante y est entre autres représentée par les expressions

$$z_0 = y^4 \left(\frac{y}{c}\right)^8 c^{13} = y^7 \left(\frac{x}{y}\right)^5 = x^5 y^2$$

dont la première renferme un intervalle

$$\frac{y}{c} = \frac{\overline{y}^3}{x}$$

expression algébrique de ce qu'on appelait autrefois le diastème égal à un intervalle de trois secondes mineures diminué d'une seconde majeure ou à une seconde mineure diminuée d'un comma, que nous désignerons par d, représenté par l'intervalle d' $ut_0$  à  $mi^{\rm bbb}$ .

Dans l'échelle symétrique de 25 notes, le diastème est entre autres donné par les intervalles suivants :

$$\mathrm{d} = \frac{\mathrm{ut_{0b}}}{\mathrm{la_{-1}}^{\sharp}} = \frac{\mathrm{r\acute{e}_{0}}^{b}}{\mathrm{s\acute{l}_{-1}}^{\sharp}} = \frac{\mathrm{fab}}{\mathrm{r\acute{e}}^{\sharp}} = \frac{\mathrm{solb}}{\mathrm{mi}^{\sharp}} \; \mathrm{etc.} = \frac{\mathrm{mibb}}{\mathrm{ut}^{\sharp}} = \frac{\mathrm{labb}}{\mathrm{fa}^{\sharp}} = \frac{\mathrm{sibb}}{\mathrm{r\acute{e}}^{\sharp}} = \frac{\mathrm{r\acute{e}^{bb}}}{\mathrm{si}^{\sharp}} \; \mathrm{etc.}$$

tandis que la seconde chromatique  $\frac{x}{y}$  est représentée par :

$$\frac{ut^{\sharp}}{r\acute{e}} = \frac{r\acute{e}}{r\acute{e}^b}~etc. = \frac{fa^b}{r\acute{e}^{\sharp}} = \frac{sol^b}{mi^{\sharp}}~etc.$$

la seconde mineure

$$\begin{split} y &= \frac{fa}{mi} = \frac{ut_1}{si_0} = \frac{r\acute{e}^b}{ut} = \frac{r\acute{e}}{ut^{\sharp}} = \frac{mi^b}{r\acute{e}} = \frac{fa^b}{mi^b} = \frac{sol^b}{fa} = \frac{sol}{fa^{\sharp}} = \frac{la^b}{sol} \\ &= \frac{la}{sol^{\sharp}} = \frac{si^b}{la} = \frac{ut^b}{si^b} \text{ etc.} \end{split}$$

et le comma:

$$\begin{split} c &= \frac{ut^{\sharp}}{r\acute{e}^b} = \frac{r\acute{e}^{\sharp}}{mi^b} = \frac{mi}{fa^b} = \frac{mi^{\sharp}}{fa} = \frac{fa^{\sharp}}{sol^b} = \frac{sol^{\sharp}}{la^b} = \frac{la^{\sharp}}{si^b} = \frac{si}{ut^b} = \frac{si_o^{\sharp}}{ut_1} \\ &= \frac{la}{si^{bb}} = \frac{r\acute{e}^b}{mib^b} = \frac{sol}{la^{bb}} = \frac{ut}{r\acute{e}^{bb}} \text{ etc.} \end{split}$$

Les échelles symétriques peuvent évidemment être prolongées au delà de ces 25 notes, de préférence par série de 12 notes 1, ainsi portées à 37 et 49 notes, par l'adjonction des notes :

et de celles symétriques :

Il est à remarquer que le manque d'uniformité du degré des accidents des notes de ces échelles symétriques eut été évité si l'on eut donné des noms bien distincts aux 13 notes fondamentales (dont éventuellement 2 synonymes) et non seulement aux sept dites naturelles.

Dans ces échelles symétriques, la succession des échelons d'ut<sub>0</sub> à sol<sub>0</sub> est semblable à celle des échelons de fa<sub>0</sub> à ut<sub>1</sub>.

# § 5. — Transformation des expressions algébriques dans celles de l'orthographe musicale

Par rapport à la tonique, les notes naturelles ont des expressions algébriques de la forme  $x^{\alpha}y^{\beta}$  où  $\alpha$  et  $\beta$  sont nombres entiers de même signe, dont la somme  $(\alpha + \beta)$ , négative pour les successions de notes descendantes à partir de la tonique, nulle pour celle-ci et positive pour les successions ascendantes, forme toute la série des nombres entiers de 0 à d: ∞, en parti-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ces notes par série de 12 peuvent s'obtenir par six quintes ascendantes et six quintes descendantes ; la formation de tous les degrés de l'échelle par succession de quintes ascendantes et descendantes fera l'objet de développements ultérieurs.

THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉCHELLE MUSICALE

culier de 0 à 6 pour les 7 premières notes naturelles, 7 pour ut, 14 pour ut, etc., comme indiqué ci-dessous :

				$\mathfrak{ut}_{o}$	$\mathbf{r}\acute{\mathbf{e}}$	mi	fa	sol	la	$si_0$		$ut_1$	etc.
		$\alpha$	=	0	1	2	2	3	4	5	.1	5	>
		β	_	0	0	0	1	1	1	1	11	2	>>
$\alpha$	+	β	=	0	1	2	3	4	5	6		7	Q.
$2\alpha$	_	$5\beta$	=	0	2	4	1	+1	3	5		0	>

Suivant les changements de tonique successifs, tout ou partie des notes naturelles sera altérée d'un accident de forme  $\binom{x}{y}^{\gamma}$  où  $\gamma$  est un exposant entier  $\exists z$ . Conséquemment toute note et tout intervalle dont elle diffère de la tonique  $ut_0$ , si loin que l'échelle soit poussée, pourront être exprimés en la forme

$$\mathbf{x}^{\mathbf{z}} \mathbf{y}^{\mathbf{z}} \left(\frac{\mathbf{y}}{\mathbf{x}}\right)^{\mathbf{z}}$$

qui contient toutes les notations de l'orthographe musicale, soit en celle de :

$$x^{2} y^{3} \left(\frac{x}{y}\right)^{\gamma} = x^{2+\gamma} y^{\beta\gamma} = x^{a} y^{b}$$

$$\begin{cases} a = \alpha + \gamma \\ b = \beta - \gamma \end{cases}$$
(éq. 1)

en posant

où a et b sont entiers  $\pm$ . Toute expression algébrique de forme  $x^ay^b$  pourra donc représenter un intervalle de l'échelle musicale, dont la note extrême le délimitant à partir de la tonique ut<sub>0</sub> pourra être définie au moyen des deux équations sous (1) ci-dessus.

On en tire en effet celles:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha+\beta=a+b \\ \gamma=a-\alpha=\beta-b=\frac{(a-b)-(\alpha-\beta)}{2} \end{array} \right\}$$
 (éq. 2)

qui à l'aide du tableau ci-dessus, autant qu'il soit prolongé suffisamment loin, permettront d'exprimer la note cherchée au moyen d'une des sept naturelles, munies d'un accident, dièse ou bémol, d'un certain degré. 154 THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉCHELLE MUSICALE Ainsi pour l'expression

$$x^4y^2$$
 ou  $a=4$  et  $b=2$ , c'est-à-dire  $a+b=6=\alpha+\beta$ 

le tableau ci-dessus donne directement  $\alpha=5$  et  $\beta=1$ , conséquemment  $\gamma=4-5=-1$ , la note correspondante sera un si<sup>b</sup>, ce que vérifie l'identité :

$$\mathbf{x}^5 \, \mathbf{y} \, \left( \frac{\mathbf{x}}{\bar{\mathbf{y}}} \right)^{-1} = \mathbf{x}^4 \, \mathbf{y}^2$$

Mais ne pouvant étendre à l'infini ce tableau, voici comment l'on peut opérer à l'aide seulement des sept premières valeurs positives de ( $\alpha+\beta$ ) du tableau, quels que soient celles et les signes de a et b. La note naturelle  $x^{\alpha}y^{\beta}$  pourra s'exprimer au moyen de sa note semblable  $x^{\alpha_0}y^{\beta_0}$  du premier octave (dont  $\alpha_0$  et  $\beta_0$  se trouveront donc ci-dessus), transposée de  $\lambda$  octaves, les deux équations ci-dessus sous (1) devenant alors :

$$a = \alpha_0 + \gamma + 5\lambda$$

$$b = \beta_0 + \gamma + 2\lambda$$
(éq. 1 bis)

et par suite celles sous (2) seront remplacées par deux autres, qui résolues par rapport à  $\lambda$  et  $\gamma$  deviendront :

Si (a+b) était un multiple de 7, il est évident que l'expression de  $\lambda$  serait satisfaite par  $\alpha_0+\beta_0=0$  et par suite celle de  $\gamma$  par

$$\gamma = \frac{2a - 5b}{7}$$

Mais plus généralement on aura

$$\frac{a+b}{7} = A + \frac{R}{7}$$

où A sera la partie entière et R le reste du quotient (positifs ou négatifs) et l'on trouvera tout d'abord une valeur entière de  $\lambda$  satisfaisant l'équation ci-dessus, en y posant :

$$\alpha_0 + \beta_0 = R$$
 on  $\alpha_0 + \beta_0 = R - 7$ 

on devra évidemment choisir celle de ces deux expressions pour laquelle on aura

 $\alpha_0 + \beta_0 < 7$  (1)

 $(\alpha_0 + \beta_0)$  et  $\lambda$  étant ainsi déterminés, on trouvera au tableau précédant les valeurs correspondantes de  $(2\alpha_0 - 5\beta_0)$ , puis l'exposant  $\gamma$  d'après la seconde des équations sous (2 bis).

Que  $\lambda$  étant entier,  $\gamma$  le soit aussi, les équations sous 1 bis d'où l'on tire  $\gamma=2$   $\lambda+\beta_o$  b le montrent directement,  $\beta_o$  et b étant eux-mêmes entiers.

Ainsi, pour l'expression  $x^{12}y^8$  où a+b=20 et  $2\,a-5\,b=16$ , on aurait

$$\lambda = \frac{20 - (\alpha_0 + \beta_0)}{7}$$

ce qui implique  $\alpha_0 + \beta_0 = 6$  et  $\lambda = 2$ , par suite et d'après le tableau :

$$2\alpha_0 - 5\beta_0 = 5$$
 et  $\gamma = \frac{-16 - 5}{7} = -3$ 

La note cherchée serait un si, bbb, ce que vérifie l'identité :

$$x^{12}y^{8} = x^{5}y(x^{5}y^{2})^{2}\left(\frac{x}{y}\right)^{-3}$$

On trouverait de même que

y², la double seconde mineure est, par rapport à ut₀, déterminée par un mi₀bb (c'est la succession ut — réb — mibb);

y³, la triple seconde mineure est, par rapport à ut₀, déterminée par un fa₀¹b (c'est la succession ut — réb — mibb — fabb;

$$\hat{\lambda} = A + \frac{R - (\alpha_0 + \beta_0)}{7}$$

doit être entier, il faut que

$$\frac{\mathbf{R} - (\boldsymbol{\alpha}_0 + \boldsymbol{\beta}_0)}{7} = \mathbf{B}$$

où B soit entier, par suite ;

$$\alpha_0 + \beta_0 = R - 7B < 7$$

(où  $\mathcal{T}_0 + \beta_0$  est nombre positif de 0 à 6). Il ne peut donc bien y avoir que l'une ou l'autre des solutions : B = 0 si R est positif et B = 1 si R est négatif.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> En effet : si

 $y^{12}$ , la douzième seconde mineure à partir de  $ut_0$ , différent de 5 commas de  $ut_1$ , est déterminée par un  $la_0^{ijb}$ ;

 $\mathbf{x}^{0}$ , la sixième seconde majeure est, par rapport à  $\mathrm{ut}_{0}$ , déterminée par un sio $\overline{\epsilon}$ ;

 $\frac{x^2}{y^3} = c^2y = c\frac{x}{y}, \text{ seconde chromatique augment\'ee d'un comma, ou section mineure augment\'ee d'un double comma est. par rapport à ut_0, déterminée par un si_z^z;}$ 

 $\frac{\underline{y}^3}{\underline{x}} = \frac{\underline{y}}{c}$ . le diastème, est, par rapport à ut\_0. déterminé par un mi\_0^bbb ; etc.

Pour la série des intervalles de forme  $\left(\frac{x}{y^2}\right)^{\mu}$  où  $\mu$  est un exposant entier ( $\pm$ ), on trouverait de même :

Pour $\mu = 0$	1	2	3	4	5	6	7	8	15	30	51	52	53
les notes ut <sub>o</sub>													
Pour $\mu = 0$ les notes $ut_0$	- 1	- 2	3	-4	- 5	<b>—</b> 6	<b>-7</b>	<b>-</b> 8	- 15	-30	- 51	- 52	- 53
les notes ut <sub>0</sub>	ré <sub>o</sub> hb	mi <sub>0</sub> 4b	fa <sub>0</sub> 5b	sol <sub>o</sub> <sup>79</sup>	la <sub>0</sub> 9b	si <sub>0</sub> 11b	ut, 12h	ré <sub>1</sub> 11b	ré2265	mi <sub>4</sub> 52b	mi <sub>7</sub> 88b	fa7 <sup>89b</sup>	S0 791b

Ces expressions  $\left(\frac{x}{y^2}\right)^\mu$  sont les membres des *chaînes de commas* 1 esquissées au tableau II (voir Pl. IV), *ascendantes* à partir de la tonique pour simultanément c>1 et  $\mu$  positif ou c<1 et  $\mu$  négatif, *descendantes* pour simultanément c<1 et  $\mu$  négatif. Celles de même degré, mais de signe contraire, les unes diésées, les autres bémolisées, sont symétriques, leurs expressions algébriques étant inverses.

Toutes ces notes correspondant aux divers membres des chaînes de commas peuvent, à partir et au moyen des 7 premières, soit de  $\mu=0$  à  $\pm$  6 ou de  $\mu=\pm$  1 à 7, être déterminées plus rapidement comme suit :

Soit effectuée la division

$$\frac{\mu}{7} = A + \frac{R}{7}$$

où A soit la partie entière du quotient et R le reste, compris entre 0 et  $\pm$  6, tous deux ensemble positifs ou négatifs.

La note cherchée, diésée si  $\mu$  est positif, bémolisée si  $\mu$  est négatif, sera celle du degré R, transposée de — A octaves (A pris

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Chaque anneau de chaîne de commas peut aussi être déterminé par une succession de 12 quintes à partir du précédent.

avec son signe (1) et dont l'accident, diésé si A est positif. bémolisé si A est négatif, devra être augmenté de 12 A degrés (A étant pris ici sans son signe, déjà attaché à la nature de l'accident).

On remarquera la correspondance du degré des accidents diésé et bémolisé sur les notes exprimées en fonction du fa et du sol, ces derniers étant les seules notes naturelles symétriques (voir § précédent), correspondance qui eut été générale, s'il eut été adopté 13 noms distincts de notes au lieu de 7.

L'intérêt de semblable transformation de l'expression algébrique d'une note, en celle de l'orthographe musicale, autrement dit de la décomposition d'un intervalle quelconque, de forme x<sup>a</sup> y<sup>b</sup>, en un autre compris entre la tonique ut et l'une des 6 autres notes naturelles (soit de seconde majeure, tierce, quarte, quinte, sixte ou 7<sup>me</sup> majeures) augmenté ou diminué d'un certain nombre de secondes chromatiques et d'octaves, n'est pas seulement académique. Il réside plutôt dans la constatation de l'obligation imposée à l'écriture musicale, en sa forme actuelle, de limiter le nombre de ses expressions, si elle ne veut pas devenir moins explicite que de l'algèbre!

Mais une telle restriction ne saurait être exempte de tout arbitraire, tant qu'elle ne sera pas fondée sur une relation précise d'x à y, au sujet de laquelle l'accord n'existe pas encore.

# § 6. — Intervalles indépendants, position relative des notes

Une relation d'x à y sera, en principe, déterminée par le rapport d'étendue entre deux *intervalles indépendants* quelconques. Sont dits « indépendants » entre eux les intervalles dont l'étendue relative n'est pas définie par leurs expressions algébriques respectives.

Tels sont par exemple ceux de seconde majeure x, seconde mineure y, seconde chromatique  $\frac{x}{y}$ , comma  $\frac{x}{y^2}$ , diastème  $\frac{y^3}{x}$ , tierce mineure xy, quarte  $x^2y$ , quinte  $x^3y$ , etc. entre eux ou à l'égard de l'octave  $x^5y^2$ , etc.

Ne sont par contre pas indépendants entre eux les intervalles dont le rapport d'étendue est défini par leurs expressions algébriques, autrement dit, dont les successions coïncident périodiquement en étendue, quel que soit le système particulier.

Tels sont par exemple entre eux une seconde majeure x, une tierce maieure x<sup>2</sup> et une quarte augmentée x<sup>3</sup>, ou une quinte diminuée x²y² à l'égard d'une tierce mineure xy, ou une 10me diminuée x v (telle ut,-mi, b) à l'égard d'une 7me mineure x<sup>4</sup> y<sup>2</sup> (ut<sub>a</sub>-si<sub>a</sub><sup>b</sup>), dont l'étendue est les <sup>2</sup>, de la précédente, etc.

Sur base d'un rapport d'étendue donné, rationnel ou non, entre deux intervalles indépendants quelconques, toute l'échelle des notes et des intervalles peut être déterminée relativement à l'un d'eux pris comme unité; dès lors la valeur numérique d'un seul d'entre eux, l'octave par exemple, suffira à préciser celle de tous les autres.

Ainsi les valeurs numériques de l'octave et de la quinte suffiront à déterminer celle du comma par exemple et de tout autre intervalle : leur rapport d'étendue suffit même à préciser à leur égard, la grandeur relative du comma ou de tout autre intervalle.

Mais à défaut d'une telle relation, il est impossible de graduer l'échelle au-delà des 12 intervalles principaux définis aux § 2 et 3. A supposer même connu le sens du comma, autrement dit, définie celle des chaînes de commas précitée § 5, qui est ascendante ou vice-versa, certaines notes, telles un solb et un far pourraient bien être classées par ordre de hauteur respective, mais il ne sera pas possible de fixer, sans autre donnée, la position de ces notes relativement à toutes les précédentes. Un comma de sens positif indique par exemple que le solb est plus bas que le fa; mais sans lui assigner des limites beaucoup plus restreintes que celles envisagées au § 3, il ne précise pas qu'un solb soit obligatoirement une note plus élevée que le fa. Il s'agit, non de donner à entendre par là que le solb des musiciens puisse être inférieur à leur fa, mais de faire ressortir le fait que, pour qu'il en soit autrement, il faut admettre entre certains intervalles des relations plus étroites que celles définies jusqu'ici. Leur existence, d'ordre physique et esthétique, est confirmée par la constatation d'un comma se mouvant entre des limites très restreintes; mais expérimentalement et en tant qu'il ne soit pas nul, son sens même reste indéterminé ou variable et par suite il est impossible d'interculer, avec certitude, plus de 12 degrés dans l'échelle d'un octave.

(A suivre)

# COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

### SOCIÉTÉ DE CHIMIE DE GENÈVE

#### Séance du 44 novembre 1912

- E. Ferrario et G. Fels. Dérivés du pyrène. S. Reich et H. Melik-Agamirian. Acide azoxy-phénylpropiolique.
- M. E. Ferrario décrit un nouvel hydrocarbure, le diphényldiphénylène-pyrène, qu'il a obtenu, en collaboration avec M. G. Fels, en partant du cyanofluorène et en passant par les intermédiaires suivants:

$$CH_{2} \longrightarrow COC_{6}H_{5} \longrightarrow COC_{6}H_{5}$$

$$CH_{2} \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow COC_{6}H_{5}$$

$$CH_{2} \longrightarrow CH_{2} \longrightarrow COC_{6}H_{5}$$

$$CH_{2} \longrightarrow COC_{6}H_{5} \longrightarrow COC_{6}H_{5}$$

$$CH_{2} \longrightarrow COC_{6}H_{5} \longrightarrow COC_{6}H_{5}$$

Les mêmes auteurs ont préparé l'acétylfluorène (point de fusion 183°) et l'éthylfluorène correspondants, ainsi que le diacétylfluorène I (point de fusion 184°). Par fusion de l'acétylfluorène avec les alcalis, ils ont obtenu le diméthyl-dibiphénylène-diéthylène II.

M. S. Reich a cherché à préparer, avec M. H. Melik-Agamirian, l'acide m-nitrophénylpropiolique encore inconnu, afin de le comparer à ses deux isomères ortho et para et de déterminer ainsi l'influence qu'exerce la position du groupe  $\mathrm{NO}_2$  sur la triple liaison de la chaîne latérale. Les auteurs ont pris comme point de départ l'acide m-nitrocinnamique et l'ont converti par bromuration en acide m-nitrophényl-dibromopropionique. Sous l'influence de la potasse alcoolique, ce dernier acide perd facilement une molècule d'acide bromhydrique, en se transformant en acide m-nitrophényl-bromacrylique; mais il est très difficile de lui enlever une seconde molècule d'acide bromhydrique; cela ne réussit qu'avec la potasse alcoolique extrêmement concentrée (4 p. KOH +4 p. alcool), mais alors on n'obtient pas l'acide m-nitrophénylpropiolique attendu : le groupe  $\mathrm{NO}_2$  semble être attaqué ; le produit a la formule  $\mathrm{C}_9\mathrm{H}_{10}\mathrm{N}_2\mathrm{O}_5$  et constitue probablement l'acide azoxy-phénylpropiolique

$$HOOC-C-C$$

$$0$$

$$C=C-COOH$$

### Séance du 16 décembre

A. Brun. Polymorphisme de la silice. — E. Durand et E. Briner. Formation des acides nitreux et nitrique à partir des oxydes d'azote et de l'eau. — E. Briner. Sur la limite de formation des composés dits endothermiques aux températures élevées. — E. Ferrario et M. Dull. Bromuration de l'acétyl-métacrésol.

M. A. Brun entretient la Société des phénomènes de polymorphisme que présente la silice.

M. A. Durand parle des recherches qu'il a faites avec M. E. Briner, sur la formation des acides nitreux et nitrique à partir des oxydes d'azote et de l'eau.

Plusieurs expérimentateurs ont déjà étudié ces systèmes, mais en opérant sur des solutions relativement diluées ou à des pressions ne dépassant pas 4 atm. Leurs essais ont montré que la réaction

$$3NO_2H$$
  $\sim$   $2NO+H_2O+NO_3H$ 

est réversible, d'où

(1) 
$$const. = \frac{C^{3}_{NO_{4}H}}{C^{2}_{NO_{4}} \cdot C_{H_{2}O_{4}} \cdot C_{NO_{4}H}}$$

En étudiant ce problème dans toute sa généralité, c'est-à-dire en opérant également sur des solutions concentrées et à des pressions supérieures à 1 atm., les auteurs ont été amenés, pour expliquer les résultats obtenus, à formuler les suppositions suivantes :

Dans tous ces systèmes, le corps auquel sont dues les teintes vertes ou bleues est l'oxyde N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lequel possède à l'état liquide une couleur bleue très foncée. Mis en présence d'eau, il s'y dissout en donnant la réaction

d'où 
$$N_2O_3 + H_2O \longrightarrow 3NO_2H,$$

$$const. = \frac{C^2_{NO_2H}}{C_{NO_2} + C_{HO_2}}$$

Dans la phase aqueuse, il y a donc  $N_2O_3$  coloré, en présence de  $NO_3H$  incolore. Lorsque la concentration de  $N_2O_3$  atteint la limite de solubilité, il y a séparation d'une phase  $N_2O_3$  liquide.  $N_2O_3$  se comporte donc, à l'égard de l'eau, comme  $SO_2$  ou  $CO_2$ , à cette différence près, qu'à l'état gazeux  $N_2O_3$  se dissocie en NO et  $NO_2$ .

En combinant les relations 1) et 2) on a :

const. = 
$$\frac{C_{NO_3H}^2 \cdot C_{NO}^4}{C_{H_2O} \cdot C_{N_2O_3}^3}$$
,

ou, puisque la pression de NO est proportionnelle à  $C_{NO}$  :

const. = 
$$\frac{{\rm C^3_{NO_3H}} \cdot {\rm P^4_{NO}}}{{\rm C_{H_2O}} \cdot {\rm C^3_{N_2O_3}}}$$

ou encore, si  $\mathrm{N_2O_3}$  forme une nouvelle phase à l'état pur :

const. = 
$$\frac{C^2_{N0,H} \cdot P^4_{N0}}{C_{H_{10}}}$$

Ces relations permettent d'interpréter très facilement les phénomènes qui se manifestent dans les systèmes NO-NO<sub>3</sub>H, NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O, c'est-à-dire les variations de concentration des différents constituants, les changements de teintes et les apparitions de phases nouvelles.

Si l'on opère sur de l'acide nitrique pur ou très concentré, il faut envisager en outre les deux relations

$$NO+NO_3H \leftarrow NO_2H+NO_2$$

et

$$NO_2H + NO_3H \leftarrow 2NO_2 + H_2O$$

qui expliquent les phénomènes (formation d'une phase NO<sub>2</sub> dans les systèmes NO-NO<sub>3</sub>H concentré et NO<sub>2</sub>-NO<sub>3</sub>H concentré). Au point de vue de la loi des phases, ces systèmes comportent trois constituants indépendants.

M. E. Briner présente les observations suivantes au sujet de la limite de formation des composés dits endothermiques aux températures élevées.

Le principe du déplacement de l'équilibre chimique de Le Châtelier-van't Hoff implique aux hautes températures l'entrée en jeu de réactions absorbant de la chaleur et donnant lieu, dans certains sas, à la formation de composés dits endothermiques (l'oxyde

d'azote par exemple).

Cette formation est-elle favorisée sans limite par l'élévation de la température? Si oui, on devrait s'attendre, dans des régions de plus en plus chaudes, à l'existence, à des concentrations de plus en plus fortes, d'une foule de composés comme les oxydes d'azote, l'ozone, le chlorure d'azote, le cyanogène, etc. Cette conséquence, admise sans restriction, est de nature à heurter notre sens chimique, habitué à concevoir la destruction des édifices moléculaires par l'effet de températures suffisamment élevées; elle est, d'autre part, en contradiction avec les résultats de l'analyse spectrale, qui prouvent la nature élémentaire des corps existant sur les astres les plus chauds.

Pour montrer que cette contradiction n'est qu'apparente, il suffit de faire intervenir la dissociation des molécules des éléments en atomes, dont on n'a pas tenu compte jusqu'à présent dans les applications numériques du principe de Le Châtelier-van't Hoff aux températures élevées. Or, ces dernières années, quelques travaux ont mis cette dissociation en évidence pour plusieurs éléments et permis d'évaluer la chaleur de formation de leurs molécules à

partir des atomes.

Des quantités de chaleur considérables qui sont alors dégagées, il faut conclure qu'à partir des atomes tous les composés sont exothermiques et que, dès lors, aux températures élevées, où les molécules des éléments sont suffisamment dissociées, la concentration de tous les composés sans exception devra diminuer avec l'accroissement de la température. La concentration des composés dits endothermiques (ils ne sont endothermiques que parce que leur chaleur de formation est évaluée à partir des molécules) doit donc passer par un maximum. Cette conséquence apparaît encore mieux si l'on discute les relations observées en faisant intervenir la concentration des atomes dans l'expression analytique de la loi d'action des masses et dans l'équation de van't Hoff. Ces considérations permettent d'interpréter les phénomènes qui se produisent dans les systèmes gazeux aux températures élevées.

M. E. Ferrario rectifie une observation de Claus et Hirsch, d'après laquelle la *bromuration de l'acétyl-m-crésol* donnerait naissance au dérivé symétrique de la formule I.

Ayant répété l'expérience avec M. M. Dull, il a trouvé que le produit principal de la réaction possède la formule II, car il peut être transformé, par une série d'opérations connues, en acide méthoxytoluique 4. 2. 5. (III).

### Séance du 23 janvier 1913

- D. Maron et C. Fox. De l'influence exercée par les groupes CO et NO<sub>2</sub> sur la mobilité des atomes de chlore chez les composés aromatiques. — E. Ferrario et A. Kassatkine. L'écarlate Ciba G.
- M. D. Maron se basant sur les expériences de Thiele et Escales, Sachs et Kemp, Ullmann et Geschwind, a pensé qu'il serait possible de condenser la nitrosodiméthylaniline avec la nitro-tolylphénylcétone de la formule suivante :

$$CH_3$$
 $COC_6H_5$ 

et d'arriver par son intermédiaire à un indigo benzoylé. Il a préparé cette cétone (pt. de fus. 126-127°) en partant du m-nitro-p-tolunitrile et en traitant celui-ci successivement par la soude diluée, le pentachlorure de phosphore, et le benzène en présence de chlorure d'aluminium; mais toutes les tentatives qu'il a faites pour le condenser avec la nitrosodiméthylaniline sont restées infructueuses. Cela est d'autant plus surprenant que la nitro-tolyl-phénylcétone est comparable au dinitrotoluène et que l'on sait que, dans beaucoup de cas, la réactivité d'un composé n'est pas modifiée par la substitution d'un groupe CO à un groupe NO2; c'est ainsi que Graebe a montré que l'aniline agit de la même façon sur l'acide chloronitrobenzoïque 1.2.5 que sur le dinitrochlorobenzène 1.2.4 et qu'Ullmann a pu transformer la chloronitrobenzophénone 1.2.5 dans la nitramine correspondante. Pour expliquer la différence observée, on pouvait cependant admettre qu'elle provint d'une influence exercée par la position du groupe NO, sur la mobilité du chlore, influence qui serait plus grande lorsque ce groupe occupe la position para. Il semblait donc intéressant d'examiner quel serait le degré de mobilité de cet atome de chlore chez un o-p-dinitrochlorobenzène où le groupe NO<sub>2</sub> para serait remplacé par un radical carbonyle.

M. Maron a, dans ce but, préparé, en collaboration avec M. C. Fox, un certain nombre de composés (chloro-nitro-benzophénones) satisfaisant à ces conditions, en condensant le chlorure m-p-chloro-nitrobenzoïque avec le benzène, le m-xylène, le chlorobenzène, le p-chlorotoluène, en présence de chlorure d'aluminium. Il a pu constater que, conformément à son attente, l'atome de chlore de ces composés est très mobile et peut être facilement remplacé par des restes d'ammoniaque ou d'amines.

M. E. Ferrario a étudié, avec M. A. Kassatkine, l'influence que la substitution par les halogènes exerce sur les propriétés et la couleur de l'écarlate Ciba G.

Les dérivés de ce corps qui renferment des halogènes dans le noyau acénaphténique ont une nuance plus bleuâtre que le colorant primitif. La position des substituants peut être facilement déterminée par l'oxydation au moyen de l'anhydride chromique en solution acétique; on obtient ainsi des acides naphtaliques substitués (à côté d'acide o-sulfobenzoïque).

# Séance du 13 février

- G. Baume et M. Basadonna. Recherches sur la cémentation par les gaz. H. Terrisse. Séparation des crésols du goudron. — L. Fürstenberg et F. Reverdin. Dérivés nitrés de la p-phénétidine. — F. Reverdin. Sur la trinitro-p-phénétidine fusible à 127°.
- M. G. Baume communique les résultats des recherches qu'il a faites avec M. M. Basadonna sur la cémentation par les gaz. Les auteurs ont déterminé métallographiquement les courbes de pénétration du carbone dans le métal, en portant en abscisses les distances à la surface et en ordonnées les teneurs en carbone. La forme de ces courbes, intéressante à la fois aux points de vue théorique et technique, varie considérablement avec le mode d'action et la nature du gaz ou du mélange gazeux employé: méthane, éthane, éthylène, acétylène, cyanogène, oxyde de carbone, gaz d'éclairage.

M. H. Terrisse décrit un procédé de séparation des crésols basé sur l'hydrolyse de leurs sels de chaux. Les sels du méta- et de l'ortho-crésol sont déjà décomposés à 400° par la vapeur d'eau, tandis que celui du p-crésol ne l'est qu'à une température plus élevée. Il est facile de séparer ensuite l'un de l'autre les crésols ortho et méta par simple distillation fractionnée, leurs points d'ébullition étant suffisamment éloignés (190 et 200°).

M. L. Fürstenberg a fait, sous la direction de M. F. Reverdin, une étude des dérivés nitrés de la p-phénétidine. Il a en premier lieu préparé les dérivés acylés suivants :

Toluène-sulfonyl-p-phénétidine, pt. de fus. 106° o-Nitrotoluène-sulfonyl-p-phénétidine, 128° m-Nitrobenzène-sulfonyl-p-phénétidine, 120°

Lorsqu'on nitre le premier de ces corps, en solution acétique et à la température de 20-30°, au moyen d'acide nitrique de densité 1,52, il se forme le dérivé dinitré l, qui fournit par saponification la dinitro-2-3-p-phénétidine déjà connue, fusible à 145°.

En nitrant, en revanche, l'o-nitrotoluène-sulfonyl-p-phénétidine en solution acétique et à la température de 50°, au moyen d'acide nitrique de densité 4,4, on obtient le dérivé trinitré II, qui, saponifié par l'acide sulfurique concentré à la température du bainmarie, fournit une dinitro-3-5-p-phénétidine qui fond à 438°.

$$OC_2H_5$$
  $OC_2H_5$   $OC_2H_5$   $OC_2H_5$   $OC_2H_5$   $OC_2$   $OC_2$ 

La phénacétine, nitrée en solution sulfurique et à 35° par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique de densité 1,4, se transforme dans le dérivé dinitré III; celui-ci fournit par ébullition avec l'acide sulfurique étendu la dinitrophénétidine correspondante, pt. de fusion 172°.

Les recherches pour préparer la dinitro-2-5-p-phénétidine ont échoué.

Enfin, les auteurs ont obtenu une trinitro-p-phénétidine (pt. de fusion 126°, dérivé acétylé fusible à 245°) en chauffant à feu nu, à 440°, la dinitro-2-3-p-toluène-sulfonyl-phénétidine avec de l'acide nitrique de densité 1,35 (rendement 60 °/0), puis en sapo-

nifiant le produit (IV) par l'acide sulfurique concentré à la température de 80°.

Cette trinitro-p-phénétidine, dont la formule est établie par analogie avec celle de la trinitro-p-anisidine correspondante, renferme un groupe  $\mathrm{NO_2}$  mobile en position 2. Ce groupe peut être remplacé par différents résidus, tels que  $\mathrm{NH.CH_3}$  (F. 454-452°),  $\mathrm{N(CH_3)_2}$  (F. 149°),  $\mathrm{OH}$  (F. 466°),  $\mathrm{OC_6H_5}$  (F. 185°),  $\mathrm{NH_2}$  (F. 250°),  $\mathrm{N(CH_2)_5}$  (F. 443°).

M. F. Reverdin fait une communication sur la trinitro-p-anisidine fusible à 427°. On avait cru jusqu'ici, en se basant sur des preuves indirectes, que dans cette base, préparée précèdemment par l'auteur, les trois groupes NO<sub>2</sub> occupaient les positions 2.3.6 et que le groupe situé en 3 était mobile. De nouvelles recherches semblent démontrer que le composé en question possède au contraire la formule

$$\begin{array}{c} OCH_3 \\ NO_2 \\ NO_2 \\ NH_2 \end{array}$$

et que c'est le groupe situé en 2 qui est mobile.

En effet, en remplaçant, dans cette base, un des groupes NO<sub>2</sub> par l'hydroxyle et en éliminant le groupe NH<sub>2</sub> par la méthode habituelle, on obtient le dinitrogaiacol C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.OCH<sub>3</sub>(1)OH(2)NO<sub>2</sub>(3) NO<sub>2</sub>(5) fusible à 422°. Celui-ci fournit par déméthylation la dinitropyrocatéchine fusible à 464°, et par méthylation son éther diméthylique fusible à 401°. En remplaçant le même groupe NO<sub>2</sub> par le résidu NH.CH<sub>3</sub> et en éliminant le groupe NH<sub>2</sub>, on obtient le méthoxy-1-dinitro-3.5-méthylamino-2-benzène (pt. de fus. 168°), également connu.

### Séance du 8 mai

A. Pictet. Formation de caoutchouc à partir du pétrole.

A. Brun. L'eau des micas.

M. le prof. A. Pictet fait un exposé de l'état actuel de la question de la reproduction synthétique du caoutchouc, et commu-

nique les résultats de quelques expériences qu'il a faites lui-même dans ce domaine. Il a pris comme points de départ différentes fractions de la distillation du pétrole (russe et américain) et a cherché à les transformer en hydrocarbures de la série du butadiène par chloruration et élimination subséquente d'acide chlorhydrique. Les principaux résultats de ses essais sont les suivants:

1. Ether de pétrole américain, point d'ébullition 40°-70°. Cette fraction est un mélange de pentanes et d'hexanes. En la traitant à froid par le chlore (2 mol. pour 1 d'hydrocarbure), on obtient un mélange de dérivés dichlorés, bouillant entre 450° et 480°. Ce mélange renferme, entre autres, les composés:

$$\mathbf{CH_3} - \mathbf{CHCl} - \mathbf{CH_2} - \mathbf{CH_2} - \mathbf{CH_2} \mathbf{CH_2} \mathbf{CI}$$
 
$$\mathbf{CH_3} - \mathbf{CH_2} - \mathbf{CH_2} - \mathbf{CHCl} - \mathbf{CH_2} - \mathbf{CH_2} \mathbf{CI}$$

et

En le distillant dans un tube de fer porté à la température de 700-800°, ou au contact de chaux sodée chauffée à 400-500°, on élimine la totalité du chlore à l'état d'acide chlorhydrique et on obtient un mélange de carbures non saturés, parmi lesquels se trouvent

$$\label{eq:charge} \begin{split} \mathrm{CH_3-CH=CH-CH=CH_2} \\ \text{et } \mathrm{CH_3-CH_2-CH=CH-CH=CH_2} \end{split}$$

Ce mélange chauffé en tubes fermés avec du sodium, se polymérise en donnant une petite quantité de caoutchouc.

- 2. Ligroïne (fraction 130°-450° du pétrole américain, renfermant principalement les hydrocarbures saturés en  $C_s$  et  $C_g$ ). Traitée de la même manière, elle fournit un mélange de carbures non saturés (octadiènes et nonadiènes), qui se polymérise beaucoup plus facilement que le précédent et donne un rendement notablement plus élevé en caoutchouc.
- 3. Fractions inférieures du pétrole de Bakou, contenant surtout le cyclopentane, le cyclohexane et leurs dérivés méthylés. Elles sont traitées par une quantité moitié moindre de chlore, de manière à les transformer en dérivés monochlorés. Ceux-ci sont soumis à la décomposition pyrogénée, par la chaleur seule ou en présence de chaux sodée. Il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'éthylène et un mélange de butadiène et de ses homologues:

Ce mélange, traité par le sodium, fournit aussi du caoutchouc, mais avec un rendement encore inférieur à celui que donne l'éther de pétrole américain; un certain avantage résulte cependant ici de l'emploi d'une quantité plus faible de chlore.

Il est évident que, dans tous ces cas, on n'obtient pas, comme produit final, un caoutchouc homogène et défini, mais bien un mélange de caoutchoucs homologues ou isomères. En pratique, cela ne serait point un inconvénient, puisqu'il est prouvé que le caoutchouc naturel est lui-même un mélange de composés voisins. Malheureusement les rendements obtenus jusqu'ici par ce procédé sont insuffisants; leur faiblesse provient avant tout de ce que le sodium est un agent de polymérisation très défectueux, bien qu'il soit considéré comme le moins mauvais de tous ceux que l'on a proposés et essayés jusqu'ici.

M. A. Brun fait une communication sur les *micas*. Jusqu'à présent, ces minéraux ont été regardés comme contenant de l'eau dans leur molécule. Les expériences de l'auteur ont montré que cette eau n'est pas de l'eau de constitution, mais qu'elle est contenue dans les cristaux à l'état de solution solide et en quantité variable avec la température,

Lorsque le mica est complètement déshydraté, il conserve son réseau cristallin. Ses propriétés optiques sont restées inaltérées et les mesures de l'angle 2V montrent que cette valeur n'a pas changé.

Ces expériences ont la plus grande importance relativement à la question de la genèse des granites.

# Séance du 19 juin

 A. Bach. Perhydridase végétale. — A. Rilliet et L. Kreitmann. 6-Aminopipéronal. — S. Reich et S. Köhler. Acide m-nitro-phénylpropiolique.

Comme suite à ses recherches sur la perhydridase animale (enzyme de Schardinger), M. A. Bach annonce qu'il a pu établir que le même ferment, capable d'accélèrer la réduction des nitrates par les aldéhydes, existe aussi dans le règne végétal. En traitant des pommes de terre, pelées et pilées, par une solution de fluorure de sodium à 2 %, il a obtenu des extraits absolument clairs, qui se comportent vis-à-vis des nitrates comme le lait frais. La perhydridase végétale qu'ils renferment ne se distingue de celle des tissus animaux qu'en ce qu'elle est sans action sur le bleu de méthylène et qu'elle ne peut utiliser le coferment de la perhydridase animale pour la réduction des nitrates.

M. A. Rilliet a repris, en collaboration avec M. L. Kreitmann, l'étude de la réduction du 6-nitropipéronal, en employant une

méthode indirecte, qui consiste à condenser d'abord ce corps avec une base, par exemple l'orthotoluidine, la paratoluidine ou la para-anisidine, à réduire ensuite par le sulfure de sodium et à dédoubler enfin le produit en le faisant bouillir avec de l'eau légèrement alcalinisée:

Le 6-aminopipéronal, ainsi obtenu, est un corps jaune, fusible à 107° après cristallisation dans l'alcool. Les acides le colorent en rouge. Son sel de mercure forme des aiguilles blanches, qui fondent à 433° en se décomposant. Son dérivé acétylé est en aiguilles blanches fusibles à 169°, son dérivé benzoylé en aiguilles jaune pâle fusibles à 487°, 5, son hydrazone en prismes nacrés et incolores, fusibles à 222°.

L'aminopipéronal fournit, par condensation avec l'acétone, la méthylène-dioxyquinaldine:

$$CH_2 < 0$$
 $CH_3$ 

avec un rendement de 90 %

M. S. Reich, dans un travail qu'il a fait avec M. S. Köhler, n'a pas réussi à préparer l'acide *m-nitophényl-propiolique* en faisant agir la potasse sur l'acide m-nitrophényl-bromacrylique fusible 415° et possédant la configuration

$$NO_2-C_6H_4-C-H$$
 $Br-C-COOH$ 

Mais si cet acide est converti préalablement, par l'action de la lumière ou du brome, en son stéréo-isomère

$$NO_2-C_6H_4-C-H$$
 $\parallel$ 
 $HOOC-C-Br$ 
(pt. de fus. 216°)

alors l'élimination d'acide bromhydrique se fait facilement, et l'on obtient l'acide m-nitro-phényl-propiolique.

La préparation de ce dernier acide a été effectuée dans le but d'examiner comment il se comporterait vis-à-vis du brome. Les auteurs ont trouvé que, de même que les acides ortho et métanitrophénylpropioliques, il n'en fixe que deux atomes. Par addition d'une molécule d'acide bromhydrique il fournit un troisième acide m-nitro-phénylbromacrylique, qui possède la configuration

$$NO_2-C_6H_4-C-Br$$
 $HOOC-C-H$ 

et qui fond à 180°.

## Séance du 5 juillet

# Séance commune des Sociétés de Chimie de Lausanne et de Genève, tenue à Rolle

A. Pictet et S. Malinowski, Essais de synthèse de la corydaline. — J. Amann. Emploi des teintes d'interférence obtenues par la polarisation chromatique pour caractériser et définir exactement les couleurs. — E. Briner et N. Boubnoff, Vitesses de réaction dans les gaz comprimés. — E. Ferrario et M. Xiezopolska. Sur la réaction de Grignard. — P. Dutoit. Perfectionnements à la méthode d'analyse des vins par la détermination de la conductibilité électrique.

M. le prof. A. Pictet décrit les essais qu'il a faits avec M. S. Malinowski pour réaliser la synthèse de la corydaline. En traitant la tétrahydropapavérine par l'acétal, en présence d'acide chlorhydrique, on obtient deux bases de la formule C<sub>22</sub> H<sub>27</sub> NO<sub>4</sub> (points de fusion 448° et 145°), que les auteurs appellent α- et β- coralydines. Ces deux bases sont stéréo-isomériques entre elles, car elles donnent la même déhydrocoralydine par oxydation au moyen de l'iode et de l'alcool. Elles sont d'autre part isomériques avec les trois corydalines actuellement connues. Elles fournissent par oxydation au moyen du permanganate de potasse l'acide métahémipinique, sans mélange d'acide hémipinique. Ce fait, joint à leur mode de formation, permet de leur attribuer la formule constitutionnelle suivante:

qui ne diffère de celle des corydalines que par la position d'un des groupes méthoxyle.

M. J. Amann fait une communication sur l'emploi des teintes d'interférence obtenues par la polarisation chromatique pour caractériser et définir exactement les couleurs. En faisant usage d'un comparateur semblable à celui du colorimètre, il est possible, dans un grand nombre de cas, d'identifier la couleur d'un objet donné avec une de ces teintes d'interférence, lesquelles peuvent du reste être variées à l'infini avec les conditions dans lesquelles elles sont produites. Ces teintes pouvant être exactement définies par l'indication de la différence de phase, de l'orientation des axes de la lamelle biréfringente et de l'azimut des sections principales des nicols, la couleur en question est par cela même, elle aussi, exactement définie et peut être reproduite à volonté.

M. E. Briner parle des vitesses de réaction dans les gaz comprimés. Il rappelle la base théorique des recherches à ce sujet, les principes des méthodes expérimentales utilisées et les résultats d'ordre plutôt qualitatif qu'il a obtenus autrefois avec M. A. Wroczynski. La compression de l'oxyde d'azote s'étant montrée particulièrement intéressante, il en a repris l'étude, à un point de vue plus quantitatif, avec M. N. Boubnoff.

Les recherches ont porté sur plus de 50 échantillons d'oxyde d'azote, comprimé à des pressions initiales allant de 50 à 700 atm. et maintenu à des températures comprises entre — 80° et + 300°.

Un premier point qui a été élucidé est la nature du liquide bleu qui se forme par la compression. La distillation fractionnée et l'analyse de ce liquide ont montré qu'il se passe simultanément deux réactions primaires :

$$NO = {}^{1}_{2}N_{2} + {}^{1}_{2}O_{2}$$
  
 $2NO = N_{2}O + {}^{1}/{}_{2}O_{2}$ 

La deuxième réaction est prédominante. Les oxydes supérieurs proviennent de l'action de l'oxygène sur l'oxyde d'azote non transformé. La simultanéité de diverses réactions stabilisantes dans un système gazeux est incompatible avec la loi des étapes, laquelle est d'ailleurs inconciliable avec les conceptions cinétistes.

A d'autres points de vue, la réaction de décomposition suit une marche régulière, ce qui exclut l'intervention de phénomènes de faux équilibre. La méthode des vitesses initiales conduit à exprimer cette décomposition par l'équation différentielle :

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x)^{3,3}$$

L'équation intégrée permet de calculer les fractions décomposées pour des pressions initiales et des durées données; voici quelques résultats de ce calcul:

Pressions initiales en atm.	1	1	10	100	1000
Fractions décomposées	1/10000	1/1000	1/1000	1/1000	1/1000
Temps nécessaires	6 ans	51 ans	3 mois	10 heures	1 min. 40 sec.

Les vérifications faites entre 400 et 50 atm. sont très satisfaisantes.

M. E. Ferrario a préparé le dérivé organomagnésien du bromovératrol et l'a converti en aldéhyde et en acide vératriques. En collaboration avec M<sup>IIe</sup> M. XIEZOPOLSKA, il a réalisé la synthèse du linalol en faisant agir le bromure de vinylmagnésium sur la méthylhepténone naturelle :

M. le prof. Dutoit indique quelques perfectionnements qu'il a apportés à sa méthode d'analyse des vins par la détermination de leur conductibilité électrique.

A. P.

# COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

# SOCIÉTÉ VAUDOISE DES SCIENCES NATURELLES

# Séance du 19 février 1913

J. Harris. Les peuples de l'Afrique centrale. Impressions de voyage.

Mme J. Harris. Les peuples de l'Afrique centrale. Impres-

sions de voyage.

M<sup>me</sup> John Harris fait part à la Société des observations ethnographiques qu'elle a recueillies dans ses voyages au Congo. Dans leur dernière expédition, M. et M<sup>me</sup> Harris ont remonté le cours du Congo jusqu'aux Chutes de Stanley; puis se sont avancés à pied jusqu'aux Chutes de Yambuya, sur l'Aruwni, chez les Bangalas, qui serrent la tête des enfants de manière à lui donner la

forme d'un pain de sucre.

De la région du Haut-Congo, les voyageurs sont revenus vers l'ouest dans la région du Kasaï. Là, les Bakubas, dont le type nègre est peu accusé, prétendent descendre d'un ancêtre blanc. Les Bakubas sont monogames. Toutes ces peuplades portent des marques tribales, cicatrices caractéristiques qui leur couvrent le corps, et d'après lesquelles M<sup>me</sup> Harris a pu identifier les esclaves exportés dans les plantations portugaises de San-Thomé et de l'île des Princes. La tribus des Bamongos est remarquable par sa langue d'une richesse extraordinaire, et ses relations de famille très singulières. Ce peuple pratique encore l'antropophagie.

M<sup>me</sup> Harris donne aussi des détails sur la faune et la flore du Congo, ainsi que sur les plantations de caoutchouc et du cacao, comparant le système coercitif des Belges avec la production libre

des planteurs de la Côte d'Or.

Le manuscrit de M<sup>me</sup> Harris, lu aimablement par M. René Claparède, de Genève, était illustré de magnifiques projections lumineuses.

## Séance du 5 mars

Pelet et Parchet. Compositions des précipités formés par le silicate de sodium (verre soluble) avec différents sels métalliques.

M. le prof. Pelet a étudié avec la collaboration de M. L. Parснет, assistant, la composition des précipités formés par le silicate de sodium (verre soluble) avec différents sels métalliques: chlorure ferrique, sulfate ferrique, sulfate de cuivre, nitrate de calcium.

Les précipités obtenus aux différentes concentrations présentent une composition variable en silice, oxyde métallique et eau. Ils renferment en outre des sels de sodium entraînés par adsorption.

Ces produits doivent être considérés comme des coagulats de colloïdes de signes opposés.

M. Duboux présente une étude sur le bilan des acides du vin. En effectuant l'analyse complète d'un certain nombre de vins naturels vaudois et étrangers, de compositions très différentes, M. Duboux montre que la volumétrie physico-chimique conduit à des résultats nouveaux intéressants. Lorsqu'on détermine, d'une part, l'acidité totale par la méthode des conductibilités électriques 1, et, d'autre part, tous les acides qui ont été bien spécifiés dans le vin, on constate qu'il y a toujours discordance. La somme des acides dosés isolément est toujours plus petite que l'acidité totale (corrigée des bases faibles et de l'acide phosphorique). C'est la preuve de l'existence dans le vin d'acides de nature inconnue, mais dont le caractère acide est peu prononcé. Une petite partie seulement de ces substances est comprise dans l'acidité forte du vin dosable avec le tournesol, mais la majeure partie contribue à l'acidité faible que les indicateurs colorés ne permettent pas de titrer. Enfin, les vins rouges en contiennent davantage que les vins

Ces analyses minutieuses ont montré, en outre, que l'acide succinique est, de tous les acides organiques du vin, celui qui est le plus constant (0,45 à 1,2 gr. %). Cependant les vins dont la fermentation a été intensive en renferment davantage que les vins qui ont fermenté lentement, par exemple : les 1906, 4911 sont plus riches en acide succinique que les 1912. L'acide malique est au contraire excessivement variable. Alors que les vins nouveaux en contiennent parfois des quantités considérables, pouvant atteindre 6 gr. par litre, les vins vieux en sont presque dépourvus et n'en renferment plus que quelques décigrammes. On sait en effet qu'en vieillissant les vins subissent la fermentation lactique. Les dosages de cet acide, effectués sur les mêmes vins, ont confirmé ce qu'on savait déjà : l'acide lactique est abondant lorsque l'acide malique a disparu et inversement.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dutoit et Duboux, Bulletin de la Société vaudoise des sciences naturelles, 1912, XLVIII, n° 175, p. 208.

# BULLETIN SCIENTIFIQUE

# PHYSIQUE

D' Max Planck, Leçons de Thermodynamique, avec une conférence du même auteur à la Société chimique de Berlin sur Le Théorème de Nernst et l'hypothèse des Quanta, ouvrage traduit sur la troisième édition allemande (augmentée) par R. Chevassus, 4 vol. de 311 p. Broché: 42 fr. Librairie scien-

tifique A. Hermann & fils, Paris, 4943.

En Allemagne, l'ouvrage de M. Planck est classique. C'est en 1897 que parut la première édition allemande des Vorlesungen über Thermodynamik. Par ses travaux sur le second principe, sur les états d'équilibre à diverses températures, sur la vaporisation, la fusion, la sublimation, les mélanges gazeux, sur la constitution moléculaire et l'équilibre chimique des solutions diluées, sur les tension de vapeurs, la pression osmotique, etc., M. Planck s'était déjà placé au premier rang des thermodynamistes; il entreprit alors la publication d'un ouvrage d'ensemble sur ses travaux et, ne voulant pas faire un livre de compilations, il donna à son œuvre le caractère « d'un traité destiné à faciliter l'étude de la Thermodynamique à toute personne possédant le cours élémentaire de Physique et de Chimie, et familière avec les éléments du calcul différentiel et intégral». Ce traité eut un rapide succès et bientôt parurent une édition anglaise et les seconde (1905) et troisième (1910) éditions allemandes. Aujourd'hui, c'est l'édition française qui voit le jour, traduite sur la troisième édition allemande par M. Chevassus, chef des travaux pratiques de physique à la Faculté des Sciences de Lyon, et augmentée par l'auteur. Le public français pourra désormais goûter plus aisément les idées de l'éminent physicien allemand.

Les Leçons de Thermodynamique sont divisées en quatre parties. Dans la première partie, l'auteur expose les expériences fondamentales et la définition ayant trait aux notions de tempéra-

ture, de poids moléculaire et de quantité de chaleur.

La seconde partie est consacrée à l'exposé du premier principe : expression générale et applications aux systèmes homogènes et aux systèmes hétérogènes.

Dans la troisième partie, M. Planck aborde le second principe de la Thermodynamique. C'est ici que l'auteur montre son originalité. Plus d'un lecteur français sera surpris d'entendre parler de la «démonstration» du second principe. Voici ce qu'il faut comprendre par là, M. Planck admet comme un principe évident, l'impossibilité du mouvement perpétuel de seconde espèce; il se propose d'en déduire que «dans toute transformation naturelle, physique ou chimique, effectuée, la somme des entropies de tous les corps intéressés à quelque titre par ce changement, reçoit un accroissement.» Pour faire la démonstration, M. Planck établit d'abord l'expression de l'entropie d'un gaz parfait, puis, se servant de gaz parfaits comme sources de chaleur, il montre que l'on peut définir l'entropie et établir le théorème pour un corps quelconque.

Dirons-nous que nous avons été très satisfait de la démonstration de M. Planck? D'abord, nous ne sommes pas bien sûr d'avoir saisi sa notion d'«irréversibilité». D'après ce que nous avons cru comprendre, l'«irréversibilité» d'une transformation selon M. Planck, ne dépendrait pas du tout du chemin parcouru, mais seulement de l'état initial et de l'état final1; M. Planck s'écarterait donc complètement des notions habituelles. C'est ainsi que la démonstration du § 124 nous est restée obscure; cette démonstration a, du reste, déjà fait l'objet d'une critique de M. Stodola<sup>2</sup>. Au § 124, il doit être démontré «qu'il est absolument impossible de diminuer l'entropie d'un gaz parfait sans qu'il persiste des changements dans d'autres corps». Pour la démonstration, on fait intervenir une transformation adiabatique qui exige ou fournit un travail dont il n'est pas tenu compte: est-il alors exact de dire que le processus indiqué dans ce paragraphe est un inversement complet de la détente irréversible d'un gaz parfait? Nous serions tenté de nous ranger à l'opinion de M. Stodola, si nous n'avions l'impression que M. Stodola entend par irréversibilité autre chose que M. Planck.

La quatrième partie, la plus longue et la plus importante de toutes, est consacrée aux applications des deux principes à des états spéciaux d'équilibre. C'est dans cette partie que l'auteur peut développer ses beaux travaux. Le dernier chapitre est consacré au théorème thermique de Nernst et à ses conséquences.

Le livre se termine par l'intéressante conférence sur le Théorème de Nernst et l'hypothèse des Quanta. En voici la substance: Dans l'expression de l'entropie, il y a une constante addi-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Voir l'ouvrage: Acht Vorlesungen über theoretische Physik, où l'auteur soutient très nettement ce point de vue.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> A. Stodola: Die Dampfturbinen, p. 659. Berlin, 1910.

tive arbitraire; Nernst propose de la déterminer en posant que l'entropie a une valeur nulle au zéro absolu. D'autre part, dans la théorie atomistique, l'entropie est proportionnelle au logarithme de la probabilité d'un état. M. Planck montre l'étroite parenté qui existe entre la constante additive et le facteur de proportionnalité; il arrive ainsi, par une voie nouvelle, à justifier les domaines élémentaires de probabilité qu'il a introduits dans la théorie des Quanta.

La traduction française de M. Chevassus est d'une lecture agréable. On sent que le traducteur a voulu effacer sa personnalité pour mieux mettre en évidence la personnalité de l'auteur.

E. G.

# HISTOIRE DES SCIENCES

René Lote. Les origines mystiques de la Science « Allemande ». Félix Alcan, Paris 1943.

C'est une étude philosophique et plus spécialement psychologique qui, à l'aide de nombreuses citations, met en évidence et analyse la lutte qu'a dû supporter le progrès des différentes sciences en Allemagne, contre une foule d'auteurs de deuxième et mème de troisième rang. Ces écrivains ont attaqué l'évolution des sciences expérimentales, en croyant défendre la vérité contre l'erreur, tandis qu'ils ne mettaient en ligne de combat que des préjugés plus ou moins visiblement liés à leurs opinions mystiques. Nous pensons que des luttes analogues ont eu lieu et persisteront encore dans tous les pays. On pourrait composer un ouvrage également riche en citations, en Italie, en Angleterre et même en France. Ce ne sont pas des attaques de cette nature qui peuvent arrêter un seul instant le progrès scientifique dont la caractéristique est d'être universel.

Th. T.

# LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

# des Travaux de Chimie faits en Suisse

# 1912

# Décembre

- 356. Azadian (A.). Les extraits fluides. Thèse. Lausanne (Prof. Seiler).
- Baudisch (Oskar). Ueber eine neue Synthese von o-Aldehydo-nitroso phenylhydroxylamin. Zürich. Anal. chem. Lab. der techn. Hochschule. — Berichte 45, 3429.
- 358. BAUDISCH (Oskar) und Fürst (Rose). Lichtchemische Vorlesungsversuche. Zürich. Chem. Univ.-Lab. Berichte 45, 3426.
- 359. Вектного (А.). Théorie de l'influence de la température sur la vitesse des réactions chimiques. Neuchâtel. Lab. de ch. physique de l'Univ. — J. ch. phys. 10. 573.
- 360. Berthoud (A.). Théorie de la formation des faces d'un cristal. Neuchâtel, Lab. de ch. physique de l'Univ. J. ch. phys. 10. 624.
- BISTRZYCKI (A.) und Prezeworski (Georg). Die Konstitution der Verbindungen aus o-Diaminen und α-Oxysäuren, Acetylierung von Benzimidazolen, Freiburg. I. Chem. Lab. der Univ. Berichte 45, 3483.
- 362. Blackadder (Thomas). Die katalytische Zersetzung der Ameisensäure durch Rhodium. Zürich. Lab. für physikal. Ch. der techn. Hochschule. Zeitschr. physikal. Ch. 81. 385 und Dissert. Zürich (Prof. Bredig).
- 363. Briner (E.). Sur la limite de formation des composés dits endothermiques aux températures élevées. Genève. — Comptes rendus 155. 4149.
- 364. Briner (E.) et Durand (E.-L.). Action de la température sur l'équilibre des acides nitreux ou nitrique, formés à partir des oxydes d'azote et de l'eau. Genève. Comptes rendus 155. 1495.
- 365. Briner (E.) et Pylkoff (Z.). Contributions à la connaissance des modes de formation et des propriétés du chlorure de nitrosyle. Genève. Lab., de ch. technique et théorique de l'Univ. J. ch. phys. 10. 640.

- 366. Bromirski (A.). Sur quelques dérivés tétrasubstitués du propane-diol 1,3. *Thèse*. Genève (D<sup>r</sup> Ferrario).
- 367. Chanschy-Herzenberg (Jankel). Synthese des 2'-4'-Diäthoxy-5-brom-1-benzoylcumarons. Zur Kenntnis der Acetsalicylsäure. *Dissert*. Bern (Prof. Tambor).
- 368. Dull (Paul). Sur quelques dérivés du méthyl-1-acétoxy-3-benzène. Thèse. Genève (Dr Ferrario).
- 369. EMMANUEL (Emmanuel J.). Ueber das kretische Ladanum und über den Harzbalsam von Abies cephalonica, *Dissert*. Bern (Prof. Tschirch).
- 370. Fellenberg (Th. v.). Die Rohrzucker-und Milchzuckerbestimmung in kondensierter Milch, Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. Mitt. Lebensmittelunters. 3. 317.
- Fellenberg (Th. v.). Die Bestimmung der löslichen Kohlehydrate und des Rohrzuckers in Kindermehlen, Back-und Konditoreiwaren. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. Mitt. Lebensmittelunters. 3, 327.
- 372. Fichter (Fr.). Knallgasexplosionen mit Wechselstrom als Vorlesungsversuch. Basel. Anorg. Abt. der chem. Anstalt. Zeitschr. Elektroch. 18. 1080.
- 373. Grüx (Ad.). Ueber die Konsistenz-und Schmelzpunkt-Anomalien der Fette. Zürich. — Berichte 45. 3694.
- 374. Grün (Ad.) und Kade (F.). Zur Kenntnis der Diglyceridphosphorsäuren. Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Berichte 45. 3338.
- 375. Grün (Ad.) und Kade (F.). Zur Synthese der Lecithine. Zürich. Chem. Lab. der Univ. Berichte 45. 3367.
- 376. Grün (Ad.) und Schreyer (B.). Methode zur Darstellung der gemischten z. 3- Diglyceride, Zürich. Chem. Lab. der Univ. — Berichte 45. 3420.
- 377. Holtz (H. C.). Sur quelques anomalies observées dans l'analyse des minerais de l'Oural, Genève. Ann. ch. phys. 27. 559.
- 378. Kehrmann (F.). Ueber die Aether und Ester der Phthaleine und Benzeine des Orcins, Lausanne, Organ. Lab. der Univ. Berichte 45, 3505.
- Kehrmann (F.) und Matusinsky (Zd.). Ueber ein Analogon des Aposafranons in der Acridin-Reihe. Lausanne. Organ. Lab. der Univ. — Berichte 45, 3498.
- 380. Müller-Thurgau und Osterwalder (A.). Die Bakterien im Wein und Obstwein und die dadurch verursachten Veränderungen. Wädenswil. Schweiz. Versuchsanstalt. Zentralblatt Bakteriol. 36. 129.
- 381. Philippe (E.), Zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd in Milch. Mitt. Lebensmittelunters. 3, 381.

- 382. Piccard (Auguste). La constitution de l'eau et la variation thermique de son aimantation. Zurich. Comptes rendus 155. 4497.
- 383. Pla y Janini (José Maria). De l'action de l'alcali sur l'iodométhylate de 2-phényl-quinolèine. *Thèse*. Genève (D' Kaufmann).
- 384. Régis (F.). Contribution à l'étude des phéno-naphto-carbazols. Thèse, Lausanne (Prof. Kehrmann).
- 385. Reutter (Louis). De l'embaumement avant et après Jésus-Christ (Paris) Neuchâtel.
- 386. Reverdin (Frédéric). Die chemische Industrie in der Schweiz im Jahre 4944. Genf. Chem. Industrie 35. 839.
- 387. Sautier (Franz Emanuel). Ueber Zusammensetzung und Kalorienwert einiger gekochter Speisen. *Dissert*. Basel (Prof. Jaquet).
- 388. Schmitz (W.) Ueber Stickstoffbestimmung im Kautschuk. Bern. Gummi-Zeitung 26. 4877.
- 389. Sperber (Joachim). Azidität des Wassers, Wasserstoffsuperoxydes und die Einheit der Verbindungen. Zürich. — Schweiz. Wochenschr. 50. 741.
- 390. Trier (Georg). Ueber einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweissstoffe und Lecithine (Berlin) Zürich.
- 391. TSCHIRCH (A.) und SCHMITZ (W.). Ueber eine Methode zur Bestimmung der stickstoffhaltigen Nebenbestandteile des Rohkautschuks. Bern. Gummi-Zeitung 26. 2079.
- Tunmann (O.). Beiträge zur angewandten Pflanzenmikrochemie. Zur Mikrochemie und Mikrosublimation einiger Methanderivate. Bern. Apotheker-Zeitung. 27, 974, 983.
- 393. Weiss (Pierre) et Piccard (Auguste). Sur l'aimantation de l'eau et de l'oxygène. Zurich. Comptes rendus 155. 1234.

## 1913

# Janvier

- Baudisch (Oskar) und Mayer (Erwin). Ueber Nitrat-und Nitrit-Assimilation. Zürich. Chem. Univ.-Lab. — Berichte 46, 445.
- 2. Blatter (Ernst). Ueber komplexe Verbindungen mit Oxalsäure. Dissert. Zürich (Prof. Werner).
- 3. Bosshard (E.) und Burawzow (W.). Zur Bestimmung des Magnesiumchlorids im Wasser, Zürich, Techn, chem. Lab. der techn, Hochschule. Zeitschr. angew. Ch. 26, 70.

- 4. Briner (E.) et Boubnoff. Réactions chimiques dans les gaz comprimés: étude de la décomposition de l'oxyde d'azote. Genève. Comptes rendus 156. 228.
- Burri (R.). Untersuchungen auf dem Gebiete der Labwirkung und Käsereifung. Bern-Liebefeld. Schweiz. milchwirtschaftl. Anstalt. -- Molkerei-Zeitung 23. 25. 37.
- Comte (F.). Ueber die chemisch-aktive Modifikation des Stickstoffs. Zürich. Techn. Hochschule. — Physikal. Zeitschr. 14, 74.
- 7. Greighton (H. J. M.). Ueber die katalytische Zersetzung und optische Aktivierung der Bromkamphocarbonsäure. Zürich. Lab. für physikal. Ch. der techn. Hochschule. Zeitschr. physikal. Ch. 81. 343.
- Ephraim (Fritz). Ueber die Natur der Nebenvalenzen. Metallammoniakverbindungen, Bern. Anorg. Lab. der Univ. Zeitschr. physikal. Ch. 81. 513.
- 9. Ephraim (Fritz). Ueber die Natur der Nebenvalenzen. Existenzgebiete von Nebenvalenzverbindungen, Bern. Anorg. Lab. der Univ. Zeitschr. physikal. Ch. 81. 539.
- ESCHER (Heinr, H.). Ueber den Farbstoff des Corpus luteum. Zürich. Chem. Lab. der techn. Hochschule. — Zeitschr. physiol. Ch. 83, 198.
- Evéquoz (A.) und Häussler (E. P.). Wasserglas und Konservierung der Eier. Freiburg. Kantonales Lab. Zeitschr. Unters. Nahrungsmittel 25. 96.
- Fichter (Fr.), Jetzer (Max) und Leepin (Robert). Ueber synthetische p-dialkylierte Dioxychinone und über Oxyperezon, Basel, Anorg, Abt, der chem, Anstalt. — Annalen 395. 1.
- 43. Grünberg-Krasnowskaja (Rebekka). Ueber komplexe Chromverbindungen mit Brom- und Rhodanessigsäure. Dissert. Zürich (Prof. Werner).
- Jablczynski (K.). Bildungsgeschwindigkeit von Niederschlägen. Freiburg und Basel. Zeitschr. physikal. Ch. 82, 145.
- 45. Jantsch (G.) und Grünkraut (A.). Ueber die Salze der seltenen Erden mit den Oxykarbonsäuren. Ueber die Glykolate der seltenen Erden. Zürich. Chem. Inst. der Univ. — Zeitschr. anorg. Ch. 79, 305.
- Kaufmann (Adolf), Kunkler (Max) und Peyer (Heinrich). Ueber 4-Chinolyl-Ketone. Genf. Univ.-Lab. — Berichte 46. 57.
- 47. Kaufmann (Adolf) und Vallette (Louis G.). Ueber eine neue Darstellung von Cyclamin-Aldehyden und-Alkoholen. Genf. Univ.-Lab. Berichte 46. 49.

- 18. Klaus (Franz). Untersuchungen über pyridinhaltige Kobalt-Ammoniake. *Dissert*. Zürich (Prof. Werner).
- Kreis (Hans) und Roth (Emil). Versuche über die fraktionierte Fällung von Fettsäuregemischen. Basel. Lab. des Kanton-Chemikers. Chem.-Zeitung 37. 58.
- Kreis (Hans) und Roth (Emil). Beiträge zur Kenntnis der gehärteten Oele und zum Nachweise der Arachinsäure. Basel. Lab. des Kantons-Chemikers. — Zeitschr. Unters. Nahrungsmittel 25, 84.
- 21. Matissen (Sophie). Zur Kenntnis der inneren Komplex-salzen, Dissert. Zürich (Prof. Werner).
- 22. Melik-Agamman (Hmaïak). De l'action de la potasse alcoolique sur l'acide m-nitro-phényl-dibromopropionique. *Thèse*. Genève (Dr Reich).
- 23. Picter (Amé) et Manevitch (B.). Sur une naphto-isoquinaldine, Genève. Lab. de ch. organique de l'Univ. — Archives des Sc. phys. et nat. 35. 40.
- 24. Rapin (A.). Dosage du glucose dans le sang. Val-Mont sur Territet. J. suisse de chimie 51, 2.
- 25. Rupe (H.). Untersuchungen über den Einfluss der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. Basel. Annalen 395. 87. 436.
- 26. Sammet (O.). Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Acetons im Harn. Zürich. Agr.-chem. Lab. der techn. Hochschule. Zeitschr. physiol. Ch. 83, 212.
- 27. Schwenk (Carl). Ueber mehrkernige ringgeschlossene Kobaltiake. Dissert. Zürich (Prof. Werner).

# Février

- 28. Baume (George) et Perrot (F. Louis). Poids atomique du chlore, Genève. Lab. de ch. physique de l'Univ. J. ch. phys. 11. 53.
- Briner (E.) et Kuhne (A.). Sur la transformation subie par le carbure de calcium chauffé. Genève. — Comptes rendus 156, 620.
- 30. Brunner (Henri). Etude de la condensation des pseudo-bases de quinoléinium avec les corps renfermant un groupe méthylique ou méthylénique actif. Thèse. Genève (Dr Kaufmann).
- 31. Burri (R.). Die Molkenlimonade. Bern-Liebefeld. Schweiz. milchwirtschaftl. Anstalt. Schweiz. Milch-Zeitung 39. n° 17 und Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 46.
- 32. Chodat (R.) et Schweizer (K.). Nouvelles recherches sur les ferments oxydants. La tyrosinase est aussi une désaminase. Genève. Archives des Sc. phys. et nat. 35. 140.

- Fellenberg (Th. v.). Quercetinbestimmungen in Wein. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. — Mitt. Lebensmittelunters 4. 4.
- 34. Fellenberg (Th. v.), Die Bestimmung der Bromabsorption des Weines. Bern. Lab. des schweiz. Gesundheitsamtes. Mitt. Lebensmittelunters 4. 44.
- 35. Goeschke (Armin). Die Synthese des Buteins und seine Ueberführung in Butin. Dissert. Bern (Prof. Tambor).
- 36. Gordienko (Alexander). Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution chemischer Verbindungen. *Dissert*. Zürich (Prof. Werner).
- 37. HILLEN (G. H.). Ueber Kaustschuk- und Guttaperchaharze. Bern. Pharm. Inst. der Univ. Archiv der Pharm. 251. 94.
- 38. Jaquerod (A.) et Tourpaian (Melcon). Sur le poids du litre normal des gaz chlore et tétrafluorure de silicium. Contribution à la détermination des poids atomiques de Cl et F. Neuchâtel. Lab. de physique de l'Univ. J. ch. phys. 11. 3.
- 39. Kehrmann (F.) und Havas (E.). Zur Kenntnis des Phenazins. Lausanne. Organ. Lab. der Univ. Berichte 46. 341.
- 40. Келси (Frieda). Ueber Komplexverbindungen optisch-aktiver Glykole. *Dissert*. Zürich (D<sup>r</sup> Grün).
- 41. Kohlschütter (V.). Die Abscheidung des Silbers aus Lösungen komplexer Salze. Bern. Anorg. Lab. der Univ. Zeitschr. Elektroch. 19. 484.
- Kohlschütter (V.) und Schacht (Hermann). Ueber den Einfluss von Fremdstoffen auf die Abscheidung von Silber. Bern, Anorg. Lab. der Univ. — Zeitschr. Elektroch. 19.472.
- 43. Коньснитте (V.) und Товорогг (Theodor). Ueber das schwarze Silber. Bern. Anorg. Lab. der Univ. Zeitschr. Elektroch. 19. 64.
- Kohlschütter (V.), Toropoff (Th.) und Pfander (W.). Ueber das durch Metalle gefällte Silber. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Zeitschr. Elektroch. 19, 469.
- 45. Момкоwsкі (Sigismund). Beiträge zur Kenntnis des Peristaltins. *Dissert*. Bern (Prof. Tschirch).
- 46. Тschirch (A.) und Ruszkowski (M.). Ueber einen neuen Rhabarber vom Altai. Bern. Pharm. Inst. der Univ. — Archiv. der Pharm. 251. 121.
- Tunmann. Kleinere Beiträge zur Pflanzenmikrochemie. Der Nachweis der Zimtsäure, besonders in Harzen. Bern. — Pharm. Zentralhalle 54. 433.
- 48. Vagliasindi (Rodolfo). Einwirkung von aromatischen Aldehyden und o-Aldehydsäuren auf peri-Naphthylendiamin. *Dissert*, Freiburg (Prof. Bistrzycki).

- 49. Vangolici (Basile). Etude sur la réactivité du groupe méthyle dans la picoline et la quinaldine. Thèse. Genève (Dr Kaufmann).
- 50. Vink (Jan Christiaan Anne). Ueber Bromo-pyridin- und Pyridin-ammin-diaethylendiaminkobaltisalze. *Dissert*. Zürich (Prof. Werner).
  - 51. Watts (Hugh Edmund). Ueber Kobaltiake mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Dissert. Zürich (Prof. Werner).
- 52. WILLSTÄTTER (Richard) und Heidelberger (Michael). Zur Kenntnis des Cyclo-octatetraens. Zürich. Lab. der techn. Hochschule. Berichte-46. 517.
- Willstätter (Richard) und Wirth (Theodor). Ueber Vinylacetylen. Zürich. Lab. der techn. Hochschule. Berichte 46, 535.
- 55. Wourtzel (Eugène). Sur la densité du chlorure de nitrosyle et application de la loi des densités-limites aux gaz facilement liquéfiables. Genève. Lab. de ch. technique et théorique de l'Univ. J. ch. phys. 11. 29.
- Wunder (M.) und Jeanneret (B.). Zur Analyse von Ferrozirkon. Genf. Zeitschr. anal. Ch. 52, 99.
- 57. Wunder (M.) und Thüringer (V.). Eine neue Methode zur Bestimmung von Palladium, sowie zur Trennung desselben von Kupfer und Eisen. Genf. Lab. für anal. Ch. der Univ.— Zeitschr. anal. Ch. 52. 401.

# Mars

- 58. Bacn (A.). Les ferments oxydants et réducteurs et leur rôle dans le processus de respiration. Genève. — Archives des Sc. phys. et nat. 35. 240.
- Bamberger (Eug.) und Reber (Emil). Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff auf 2.4-Dimethyl-chinol. Zürich. Anal.-chem. Lab. der techn. Hochschule. — Berichte 46. 787.
- 60. Baragiola (W. I.) und Schuppli (O.). Chlorarme Weine aus chlorreichen Böden. Wädenswil. Chem. Abt. der schweiz. Versuchsanstalt. Schweiz. Wochenschr. 51. 177.
- 61. BAUR (Josef). Quantitative Bestimmungsmethode geringer Indolmengen. Dissert. Zürich (Prof. Eichhorst).
- 62. Burmann (James). Influence de la température sur le développement des principes actifs de quelques plantes médicinales, Aigle. — J. suisse de chimie 51. 447 et Bull. de la Soc. chimique 13. 246.

- Fighter (Fr.) und Müller (E.). Ueber die titrimetrische Bestimmung von Zinn mit Kaliumbromat nach H. Zschokke. Basel, Anorg, Abt, der chem. Anstalt. Chem.-Zeitung 37. 309.
- 64. Frank (Ernst). Zur Kenntnis des braunen und grauen Arsens. Dissert. Bern (Prof. Kohlschütter).
- 65. Fürstenberg (Ludwik). Sur les dérivés nitrés de la p-phénétidine. Thèse. Genève (Dr Reverdin).
- 66. Galli-Valerio (B.) und Bornand (M.). Ueber ein für das Albumin des Agaricus muscarius präcipitirend wirkendes Serum. Lausanne. Inst. für Hygiene. Zeitschr. Immunitätsforschung 17. 480.
- 67. Gassmann (Th.). Die Darstellung eines dem Apatit-Typus entsprechenden Komplexsalzes und seine Beziehungen zum Knochenbau. Zürich. Zeitschr. physiol. Ch. 83, 403.
- 68. Haimann (Manfred). Ueber Coordinationsisomerie bei Chromiaken. Dissert. Zürich (Prof. Pfeiffer).
- Kopaczewski (W.). Sur la dialyse de la maltase, Fribourg.
   Comptes rendus 156, 918.
- 70. Nossowitsch (Gersch). Untersuchungen über komplexe Borate. Dissert. Zürich (Dr Grün).
- 71. Perrot (F. Louis) et Baume (Georges). Contribution à l'étude du poids atomique du chlore. Genève. Lab. de ch. physique de l'Univ. Archives des Sc. phys. et nat. 35. 232.
- Skvortzoff (Vladimir). Sur quelques dérivés de la benzidine. Thèse. Genève (Dr Ferrario).
- Sperber (Joachim). Verdrängung von Säuren durch Wasserstoffsuperoxyd. Zürich. — Schweiz. Wochenschr. 51. 466.
- 74. Steck (Hans). Ueber den Ort der Eiweisssynthese und die Erzielung des minimalen Stickstoffgleichgewichtes mit Eiweisskörpern verschiedener Zersetzlichkeit. Bern. Physiol. Inst. der Univ. Biochem. Zeitschr. 49, 495.
- 75. Toggenburg. Zwei Destillierapparate zur Herstellung reinsten destillierten Wassers, für ununterbrochenen Betrieb. Schweiz. Wochenschr. 51. 478.
- 76. WILLSTÄTTER (Richard) und Forsen (Lennart). Einführung des Magnesiums in die Derivate des Chlorophylls. Zürich. Lab. der techn. Hochschule. Annalen 396. 480.
- Wüst (Paul). Zur Kenntnis der mehrkernigen Kobaltiake. Dissert. Zürich (Prof. Werner).

## Avril

 ALLEMANN (O.) und Müller (W.). Das Vorbrechen und das Scheiden der Käsereimolke. Liebefeld-Bern, Schweiz. milchwirtschaftl. Anstalt. — Milchwirtschaftl. Zentralblatt 42. 225.

- Banasinski (Eugeniusz). Ueber die Absorption des Lichtes in den Lösungen des Benzols und einiger seiner Derivate bei niedriger Temperatur. Dissert. Freiburg (Prof. von Kowalski).
- 80. Baur (Emil). Ueber die Bildung, Zerlegung und Umwandlung der Glykolsäure. Zürich. Techn. Hochschule. Berichte 46, 852.
- Besson (A. A.). Die Bestimmung des Harzgehaltes in Seifen. Basel. — Chem.-Zeitung 37. 453.
- 82. Bosshard (E.) und Grob (W.). Methoden zur Analyse von Hydrosulfit. Zürich. Techn.-chem. Lab. der techn. Hochschule. Chem.-Zeitung 37. 423. 437.
- 83. Bosshard (E.) und Groß (W.). Neues Verfahren zur Titration der schwefligen Säure, sowie der schwefligen Säure neben Thioschwefelsäure. Zürich. Techn.-chem. Lab. der techn. Hochschule. Chem.-Zeitung 37. 465.
- 84. Briner (E.), Ueber die chemischen Reaktionen in den stark komprimierten Gasen, Genf. Chem.-physikal. Lab.-Zeitschr. Elektroch. 19, 304.
- Eder (R.). Ueber die Mikrosublimation von Alkaloïden im luftverdünnten Raum. Zürich. Pharm. Inst. der techn. Hochschule. — Schweiz. Wochenschr. 51. 228, 244. 253.
- Ephraim (Fritz). Ueber die Natur der Nebenvalenzen. Bern. Anorg. Lab. der Univ. — Zeitschr. physikal. Ch. 83. 496.
- 87. Feinberg (M.). Beiträge zur Kenntnis des Apomorphins. Ueber die angebliche Bildungvon Apomorphin beim Erhitzen oder Aufbewahren von Morphinlösungen. Zürich. Agr.-chem. Lab. der techn. Hochschule. Zeitschr. physiol. Ch. 84, 363.
- 88. Fichter (Fr.). Sur l'azoture d'aluminium et l'utilisation de l'azote atmosphérique. Bâle. Lab. de ch. inorg. de l'Institut de chimie. Archives des Sc. phys. et nat. 35. 369.
- 89. Fraenkel (Alexander). Ueber optisch-aktive Bromo-nitrodiæthylendiaminkobaltisalze. Dissert. Zürich (Prof. Werner).
- Glauser (R.). Ueber Selenoxybromid. Dornach. Zeitschr. anorg. Ch. 80, 277.
- 91. Homère (Charles). Recherches sur les méthodes de dosage des essences dans les liqueurs. Thèse. Genève (Prof. Duparc).
- OSTERWALDER (A.). Milchsäurebildung durch Essigbakterien. Wädenswil. Schweiz. Versuchsanstalt. — Zentralblatt Bakteriol. 37, 353.
- 93. Seibt (Heinrich). Ueber stereoisomere Difluoro- und Fluoroammin-diæthylendiaminkobaltisalze. *Dissert*. Zürich (Prof. Werner).

- 94. Staudinger (H.) und Anthes (E.). Ueber die Darstellung und die Reaktionen der Säurehaloide, Zürich, Chem. Inst. der techn. Hochschule. Berichte 46. 1447.
- Thöni (J.). Ueber Wesen und Bedeutung der quantitativen Präzipitinreaktion bei Honiguntersuchungen, Bern. Schweiz. Gesundheitsamtes. — Zeitschr. Unters. Nahrungsmittel 25. 490.
- 96. Toggenburg. Ueber die Verwendung von Diphenylcarbazid als Indikator. Schweiz. Wochenschr. 51, 242.
- 97. Warynski (T.) et Towtkiewicz (W.). Oxydation du chlorure stanneux à l'air en présence du chlorure ferreux. Genève. Lab. de ch. anal. de l'Ecole de chimie. Annales ch. anal. 18. 430.
- 98. WINTERSTEIN (E.) und JEGOROW (M. A.). Ueber einige Bestandteile der Samen von Croton tiglium. Zürich. Agr.-chem. Lab. der techn. Hochschule. Landw. Vers.-Stationen 79-80, 535.
- WINTERSTEIN (E.), REUTER (C.) und KOROLEW (R.). Ueber die chemische Zusammensetzung einiger Pilze und über die bei der Autolyse derselben auftretenden Produkte. Zürich. Agr.-chem. Lab. der techn. Hochschule. — Landw. Vers.-Stationen 79-80, 541.
- 100. Wojtaszewski (Jan Stephan). Ueber das Ausfällen einiger radioaktiven Stoffe aus wässrigen Lösungen. Dissert. Freiburg (Prof. Gockel).

# MESURES DU COURANT ÉLECTRIQUE

# PASSANT DE L'ATMOSPHÈRE A LA TERRE

faites chaque jour à Fribourg, à 2 h. 30 du soir par M. le prof. Gockel

# JUILLET 1913

Date	λ_	λ+	$\lambda + \lambda - q_2 =$	P.G.	Courant	
1	113	123	1.09	113	89	clair
2	127	139	1.09	113	101	»
3	128	159	1.24	73	70	couvert
4	158		1.07	70	76	»
5	167	176	1.05	<-40	_	pluie faible
6		_		_	_	pluie
7	220	225	1.02	+40	55	pluie faible
8	473	135	0.28	800 - 610		pluie faible, orageux
9	91	92	0.99	77	47	couvert
10	114	107	0.94	-170 jus-	-	pluie
				qu'à - 94		•
11	115	109	0.95	100	75	couvert
12	105	112	1.06	93	67	»
13					_	clair
14	125	137	1.10	112	98	couvert
15	172	161	0.94	44	50	pluie dans le voisinag
16	128	143	1.11	80	72	pluie faible
17	_			_	_	couvert
18	158	172	1.09	81	90	»
19	164	186	1.13	85	99	»
20	144	154	1.07	88	87	»
21	118	125	1.06	104	84	clair
22	141	140	1.00	100	93	couvert
23	121	138	1.14	118	100	»
24	140	204	1.43	<+30		pluie
25	91	84	0.92	95	56	clair
26	130	136	1.05	90	78	orageux
27	83	115	_	+760 jus- qu'à -190	_	orage
28	141	148	1.05	73	70	orageux
29	178	169	0.95	81	93	clair
30	89	99	1.11	109 - 190	_	orageux
31	155	150	0.96	67	68	couvert

# Abréviations

» » positifs

P.G. = gradient du potentiel en volt par mètre.

Courant vertical, en unités électrostatiques  $\times 10^8 = (\lambda - + \lambda_+) \times P.G.$ 

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

### FAITES A

# L'OBSERVATOIRE DE GENÈVE

PENDANT LE MOIS

# DE JUILLET 1913

- Le 5, pluie de 10 h. à 10 h. 40 m. du matin.
  - 6, pluie dans la nuit et de 7 h. à 10 h. du matin. 8, petite pluie l'après-midi et de 7 h. à 9 h. du soir.
  - 10, pluie dans la nuit et de 7 h. du matin à 1 h. du soir, petite pluie dans la soirée.
- 11, pluie dans la nuit et à 7 h. du matin ; orage à 12 h. 15 m. et 3 h. 20 m. du soir. les 12, 13 et 14, forte rosée le matin.
- le 16 pluie à 1 h., de 4 h. à 7 h. et à 10 h. du soir.
  - 18, rosée le matin; petites pluies dans l'après-midi.
  - 19, rosée le matin.
  - 20, pluie dans la nuit et à 12 h. 45 m. du soir.
  - 21, rosée le matin.
  - 22, rosée le matin ; éclairs dans la soirée ; orage à 9 h. 10 m. du soir.
  - 23, pluie dans la nuit et de 3 h. 30 m. à 10 h. du soir.
  - 24, pluie de 6 h. 20 m. à 7 h. du matin.
  - 26, rosée le matin ; éclairs dans la soirée.
  - 27, faible rosée le matin ; orage à 1 h. 10 m. du soir.
  - 28, rosée le matin.
  - 29, faible rosée le matin.
  - 30, rosée le matin; orages à 3 h. 15 m. et 4 h. 25 m. du soir; pluie de 4 h. à 4 h. 45 m. du soir.
  - 31, pluie dans la nuit et de 7 h. du matin à 1 h. du soir; petites pluies dans l'après-midi.

# GENEVE - JUILLET 1913

,	Nombre d'heures		7.7
PLUIE	/		
	Hauteur 24 h.	# : : : : : : : : : : : : : : : : : : :	
Durée	d'inso- lation	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	222.3
<u>a</u>			5.4
TÉ	Moy 6 obs.		= -
NEBULOSITE	9 h.	**************************************	<del>ان</del> ئن
NEI	1 p.		10
	7 h.		5.3
	Dominant Vit. may.	9 4 4 7 9 4 7 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9 9	2.69
1	nant		: -
:	Domin	NE.	
VENT	9 h.		
1		SEE WEST CONTROL OF THE CONTROL OF T	
	1 h.	NNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNNN	
	н		
	£~	SXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	
	мене Мах.	######################################	
+	Вакоскарив Міп.   Мях.	# 6 5 8 8 8 5 8 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	
mm()()	av.		76
. and	Ecart av. la norm.	투하는 하면 한 10 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	- 0.94
нёвц	Moyenne 8 Obs.	######################################	26.71
rwosp	Moy 8		
Pression atmospherique 700mm	9 h.	# 60 5 62 5 7 5 6 6 6 6 6 6 6 7 6 6 6 6 6 6 6 6 6	26.79
Press	1 h.	#667 7 7 2 2 4 2 8 8 8 2 2 8 7 8 7 8 7 8 7 8 8 8 8 7 8 7	26.49
	iq		27.03
1	t-		
Jour	B es	- 3 x x + 10 0 F x 0 0 1 3 x 1 1 1 1 1 1 1 1 2 2 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3	Nois

# GENEVE - JUILLET 1913

# MOYENNES DE GENÈVE. — JUILLET 1913

Correction pour réduire la pression atmosphérique de Genève à la pesanteur normale : | 0 mm.02. - Cette correction n'est pas appliquée dans les tableaux.

# Pression atmosphérique: 700 mm +

	1 h. m.	4 h. m.	7 h. m.	10 h. m.	1 h. s.	4 h. s.	7 h.s.	10 h. s.	Moyennes
	mm	mm	mm	mm	311 731	101.011	mm	111 111	11116
lre déc.	26.26	25.94	26.03	25.94	25.47	24.98	24.88	25.53	25.63
2e »	27 89	27.74	27.99	28.10	27.66	27.55	27.81	28.49	27.90
3e »	26.95	26.82	27.06	26.84	<b>2</b> 6 35	26.06	26.03	26.72	26.60
Mois	27.03	26.83	27.03	26 96	26 49	26.19	26.23	26.91	26.71

# Température.

	0	0	0	0	0	0	0	0	o
l'e déc.	<del>1</del> 11.73	+10.37	+13.29	+16.24	+17.59	+17.97	+16 60	+14.84	+14.83
2e »	43.20	11.92	14.04	17.83	19 34	19.97	18.09	45.91	16.29
3e »	13.25	11.88	15.19	18.10	20.42	20.28	18.75	16.09	16.75
Mois	+19 75	+14 54	147. 94	117 /1	+19.16	+49.44	117.85	115.63	115.08

## Fraction de saturation en 0/0.

lre	décad	e 76	84	76	61	51	53	60	68	66
2 e	<b>»</b>	85	89	83	66	60	53	64	72	72
3e	>>	88	90	83	67	57	60	67	83	74
	Mois	83	88	81	64	56	56	64	75	71

Dans ce mois l'air a été calme 317 fois sur 1000.

Le rapport des vents 
$$\frac{\text{NNE}}{\text{SSW}} = \frac{62}{35} = 1.77$$

# Moyennes des 3 observations (7h, 1h, 9h)

Pression atmosphérique 2	6.77
Nébulosité	5.4
(7+1+9+16	·.51
3	
Température $\sqrt{\frac{7+1+2\times9}{1+1+2\times9}}$ +10	·. 42
4	

Fraction de saturation..... 70 º/o

## Valeurs normales du mois pour les éléments météorologiques, d'après Plantament

riantamour:	
D . 17 /1002 1075)	mm
Press. atmosphér (1836-1875)	727.65
Nébulosité (1847-1875).	4.4
Hauteur de pluie (1826-1875).	70mm.8
Nombre de jours de pluie. (id.).	9
Température moyenne (id.)	+18°.81
Fraction de saturat. (1849-1875).	68 º/o

# Observations météorologiques faites dans le canton de Genève Résultats des observations pluviométriques

Station	CÉLIGNY	COLLEX	CHAMBEST	CHATRLANK	SATIGNY	ATHENAZ	Compretênes
Hauteur d'eau en mm.	103.8	89.2	93.9	84.2	69.4	63.4	70.6
Station	VETRIER	OBSERV	ATOIRE	COLOGNY	PUPLINGE	JUSSY	BREMY ZER
Hauteur d'eau en mu.	69.1	78	5.8	88.7		82.5	91.8

Insolation à Jussy: 169.7 h.

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

FAITES AU

# GRAND SAINT-BERNARD

PENDANT LE MOIS

# DE JUILLET 1913

Les 3, 4 et 5, brouillard.

le 6, pluie.

8, brouillard.

les 9, 10 et 11, brouillard, neige et très forte bise.

le 12, brouillard.

15, très fort vent.

les 16 et 17, brouillard, neige et forte bise.

le 18, brouillard et bise.

les 19 et 20, brouillard, pluie et forte bise.

23 et 24, brouillard et neige.

le 31, pluie et brouillard.

Le 15, dégel complet du lac.

# GRAND SAINT-BERNARD - JUILLET 1913

Jour		Press	TON AT	MOSPHÉRI	РRESSION ATMOSPHÉRIQUE 500mm	+ ше				VENT		-	N	NEBULOSITE	TE	Pluie	Neige
du mois	7 h.	1 h.	9 h.	Moyenne 3 Obs.	Ecart av.	Вакоскарне Міп.   Мах.	карие Мах.	7 h.	1 h.	9 h.	Dominant	1	b.   1 b.	. 9 h.	Moyenne 3 Obs.	Hanteur (24 h.)	Hanteur (24 h.)
'	mm.	nım.	mm.	mm.	nım.	mm.	mm.	7.	7.1	J. V. C	- CT-7		-	2	G	mm.	cm.
_	6.8.2 6.8.2	0.80	02.00	0.00	1.0 +	1.00	0.00	1	100	,	O P. P.	7 .		0 0	<b>V</b> (		
?}	68.3	0.70	66.7	67.5	F:0 -	65.8	68.7	NE.	INE.	I NE.	ONE.		7	)	35	:	
**	64.6	64.4	64.7	9.49	- 8.4	64.4	8.69	ZE.	I SW.	1 SW.	O var.		رن در	01	9	:	:
7	6:3.3	63.7	0.4.0	63.9	- 4.1	63.2	64.6	NE.	1 NE.	LNE.	NE.	7	8 01	10	0	:	:
10	0.10	6.4.9	65.6	8.40	- 3	64.0	65.7	NE.	ONE.	LNE.	() calme		7	10	9	:	
2.0	29		63.5	63.3	8.7	63.0	63.6	-	ONE.	1 SW.	l var.		7   0	10	1-	2.7	
	62.0	63.1	6:3.4	62.8	1.00	62.0	63.5		I SW.	1 NE.	1811.	_	9 6	ુ ર	9		
1.	62.5	62.4	64.4	63.1	- 5.1	62.4	65.3		INE.	1 NE.	ZNE.	1 10	0 10	07	10	2)	.0
0.	66.3	67.4	67.1	66.9	- J. t	65.2	67.1		3 NE.	2.NE.	2 NE.	 ⊙	10 3				•
10	64.7	63.2	62.3	63,4	6.4 -	61.6	0.00		2 SW.	2 SW.	2 SW.	~	10 10	10	10	∞ ∞.	ಣ
11	60.7	61.8	63.7	62.1	- 6.3	9.09	64.3	ZE.	I NE.	4 NE.	S NE.	:C	10 10		10	3.0	
15	65 3	67.0	68.6	66.99	- 1.5	64.3	68.80	NE.	1 NE.	2.NE.	INE.	1 10		0	4	:	:
13	60.3	11.0	12.2	20.02	+ ?? +	68.9	51 51 51 51 51	NE.	UNE.	I NE.	INE.	_	0 0	0	0	:	:
14	0.57	71.6	70.1	11.2	1.3.1	69.3	72.1	NE.	0 SW.	1 SW.	II SW.		-		9	:	:
15	0.00	66.4	0.00	60.1	- 2.4	0.50	60.3	SW.	1 SW.	2 SW.	3 SW.	7 ??			X.	:	:
16	64.5	65.3	x. (C)	65.1	1.6	64.1	66.1	ZE.	1 NE.	≈ NE.	ONE.	_	_	10	10	:	
17	9000	68.1	6.69	68.3	- 0.4	1.99	0.01	NE.	INE.	2 NE.	NE.	~ ?≀	_		೧	80.00	6
20	70.0	70.07	70.3	70.1	4 1.5	70.0	20.5	ZE.	INE.	2 NE.	NE.	ڪ جَ			x	:	:
19	69.1	8.69	68.4	69.1	+ 0.5	67.6	8.69	NE.	2 NE.	3 NE.	4 NE.	3 10		10	G.	хо го	:
50	66.6	67.1	67.5	67.1	- 1.6	00.5	67.6	NE.	2 NE.	2 NE.	NE.	? ?	0 10	10	70	6.5	:
77	67.4	68.1	68.50	68.1	9.0 -	67.3	68.9	NE.	≥ NE.	I NE.	NE		0 _ 0	ବଧ	<b>-</b> -	:	:
??	4.30	9:89	67.1	0.80	1.0 -	66.2	68.7	NE.	0 NE.	I NE.	NE:				.0	18.9	01
433	64.5	64.3	63.5	64.0	1.7	62.6	66.3	ZE.	INE.	1 NE.	SNE.	10	0 10		10	11.0	10
7 ?	61.8	0.2.8	63.0	62.5	6.3	01.1	%: G	NE.	INE.	1 NE	INE.	_	5) -	10	၁ .		
25	04.6	0.99	67.0	6.50	6:5	.x.	67.4	NE.	ONE.	ONE.	l calme	_	~ ~	??	-	•	:
50.	68.1	69.0	70.5	69.3	+ 0.4	67.4	70.07	NE.	ONE.	I NE.	NE.		00	GN	i.c. :		:
1-1	71.3	11:1	71.8	21.6	∞ 00:	20.02	71.0	ZE	1 SW.	ONE.	INE.	~	3	10	0		:
200	71.0	70.7	20:01	70.8	+ 2.0	20.5	11.4	NE:	INE.	I NE.	NE.		0	0	9	:	:
53	69.8	69.9	69.4	69.7	6.0 +	0.69	70.3	37.	INE.	LNE.	NE.	_	9	0	_	:	:
08		67.9	01.1	0.8.0	6.0 -	0.00	0.69	ZE:	L'NE.	I NE.	INE:		1-	2	· O ;		:
31	65.4	0.69.0	00 4	6.60.	- 3.0	65.3	8.99	SW.	INE.	1 NE.	INE.	1 10	0 10	0.	10	24.4	:
Mais	66.38	06.85	67.05	06.77	1.71							က် —	.2 6.4	6.6	6.4	92.0	33
												_	1	_			

# GRAND SAINT-BERNARD - JUILLET 1913

		_			-		_		-	_		_	_	_			-	_	-	-	_	-		_		-	_	_		-					1
	Max.		8	50	86	100	86	8	000	100	100	100	100	100	78	85	80	100	86	8.	86	100	<del>1</del> 6	200	100	100	86	20	85	200	76	86	100		
EN 0/0	Min.		45	38	528	89	10	52	30	90	. 00	55	88	76	et et	30	45	58.	33	63	17	20 20	04	<u>?</u>	.99	65	70	0#	48	94	<del>?</del>	- 36	X 25		
SATURATION	Moyenne 3 Obs.	,	F9	09	79	06	77	70	69	97	88	16	100	66	41	1.5	. 19	06	06	170 20	06	66	1.1	250	69	68 -	[-]	73	7.0	63	63	09	100	77	
FRACTION DE	9 h.		68	25	95	96	96	2.0	2,0	100	84	66	100	76	63	65	58	96	96 -	76	:93	100	<del>*</del>	65	100	100	5. 10	75	85	0.	13	96	100	86	
FRACTI	1 h.		48	7	73	7.4	61	6	49	92	80	6	100	∞7	35	33	69	1.7	&	7.1	76	86	9	57	SS	100	65	00	26	54	Ŧ	7	100	89	
	7 h.		55	09	69	100	23.	20	- 80 - 80	100	100	80	66	100	8 3 8	36	64	66	97	96	86	100	83	89	95	99	27	88	99	99	0.7	44	100	78	
	Maximum	0	+ 5.4		8.0	10	) <del>-1</del>	į-	0.7	©.	7°.2	1.6	0.4	0.0	13.1	14.2	9.3	3.1	4.0	% %	7.3	.8	7.7	10.0	5.1	1.4	10.0	10 8	12.0	11.7	13.5	15.3	9.9 +	+ 7.39	
	Minimum	- 0	€.0	+ 1.3	2.0	0		0.00	+	1 - 1	- 4.0	6.0 -	- 1.9	- 1.5	+ 3.2		4 5.5	- 0.3	8.0 -	9.0 +	က	+ 1.9	7.0 -	+ 1.2	9.0	- 1.3	8.0 +	7.	6.5	0.0	6.9	6.0	+ 3.5	+ 1.70	
315	Ecart avec la normale	T : 0	∞ ∞ 1	- 1.6	6.0	6	, -		. I		- 7.3	6.5	4.7	- 4.1	+ 2.4	6.4	+ 1.0	1 5.4	8.4	2.1	- 1.5	2.3	3.5	0.0 -	∞.† 1	- 6.7	+·0 -	t 0.7	10.07	+ 1.7	1.3.7	+ 3.5	- 1.4	- 2.03	11
TEMPÉRATURE	Moyenne 3 Observ.		9°≈ +	3,0	4.6	2	7	- <del>- 1</del>			1 10: 11:	0	- 1.4		** .8	11.0	7.1	0.7	1.4	4.1	4.7	4.0	3.1	5.7	+ 1.5	- 0.4	0.9 +	7.1	7.9	8.1	9.1	6.6	+ 2.0	+ 4.13	
	9 heures	0	+ 2.3	co	00	9	. cr	000	≥ ∞ -	- 1		8.0 -		4.5.5	7.6	10.4	7.0	1.0	1.6	4.6	4.2	3.0	+ 2.6	+ 5.0	F.0 -			6.1	10	7.0	0.8	6 2	+ 4.8	+ 3.50	11
	. 1 heure	0 .	+ 5.3	6.3	7.4	· ×	0.5				9.0 +	1.0-	2.5	-+ 4.5	12.0	13.2	8.6	1.9	3:4	0.7	0.9	5.6	7:0	9.2	4.3	f*0	₽.6	10.2	10.0	10.6	12.4	+ 14 1		+ 6.39	
	7 heures	0	+ 0.2	O° 8₹	(O)	×	9.0	2	+	0.50	0.7			- 1.3		0.3	+ 5.8			9.0 +		+ 3.1	F.0 -	∞.≈+	+ 0.6	- 1.2	+ 2.8	5.0	9.9	6.7	6.9	9.5	4.4.6	+ 2.49	
Jour	du mois	-	7	0.3	co	, –1	110	0 00	) <u>}</u> -	00	6	10	11	12	13	77	15	16	17	18	19	30	21	33	23	Ťč	25	26	27	28	66	30	31	Mois	-

# MOYENNES DU GRAND SAINT-BERNARD. — JUILLET 1913

Correction pour réduire la pression atmosphérique du Grand Saint-Bernard à la pesanteur normale : —  $0^{mm}.22$ . — Cette correction n'est pas appliquée dans les tableaux.

Fraction de saturation en %

	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenno	7 h. m.	1 h. s.	9 ћ. я.	Moyenne
lre décade 2e »	64.72 66 99	64.83 67.81	65.12 $68.24$	64 89 67 · 68	80 82	68 73	88 85	79 80
;}e	67.33	67.73	67.80	67.62	72	64	86	7/1
Mois	66.38	66.85	67.08	66.77	78	68	86	77
			Tem	pérature.		N	loyenne.	

				3	
	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	7 + 1 + 9	$7+1+2 \times 9$
				8	4
	o	0	o	o	0
1 <sup>re</sup> décade	+ 0.92	+4.34	+ 1.70	+ 2.32	+ 2.17
2e »	+ 2.42	6.16	3.98	4.19	4.43
3e »	+ 3.99	8.47	4.71	5.72	5.47
Mois		6.39	+ 3.50	+ 4.13	+ 3.97

Dans ce mois l'air a été calme 151 fois sur 1000

Le rapport des vents 
$$\frac{\mathrm{NE}}{\mathrm{SW}} = \frac{96}{49} = 5.05$$

Pression atmosphérique : 500 mm

# Pluie et neige dans le Val d'Entremont.

Station	Martigny-Ville	Orsières	Bourg-St-Pierre	St-Bernard
Eau en millimètres	62.0	55.1	56.8	92.0
Neige en centimètres				33

# SUR LES TRAJECTOIRES

D'UNE

# PARTICULE MATÉRIELLE ÉLECTRISÉE

DANS UN

# CHAMP MAGNÉTIQUE

PAR

# Richard BIRKELAND

1. Nous considérons une particule matérielle électrisée en mouvement dans un champ magnétique créé par deux pôles magnétiques  $\mu_0$  et  $\mu_1$ , le pôle  $\mu_0$  à l'origine et  $\mu_1$  à un point sur l'axe des z à une distance  $\lambda$  de  $\mu_0$ . Dans un article précédent j'ai énoncé sur la « surface-trajectoire » (c'est-à-dire la surface obtenue en faisant passer une ligne de force magnétique par chaque point de la trajectoire considérée) la proposition suivante : Un cône de révolution de sommet au pôle  $\mu_0$  est à ce pôle, en général, tangent à la surface trajectoire. Cette proposition, dont l'exactitude a été contestée par M. Störmer n'a malheureusement pas toute la généralité que je lui ai donnée. Elle est pourtant exacte pour une grande classe de trajectoires : il passe, en général, par chaque point de l'espace une infinité de trajectoires pour lesquelles ma proposition est exacte s'.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Arch. des Sc. phys. et nat. Genève 1912, janvier-février.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Loc. cit., p. 32 et 151.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> On doit remarquer qu'une surface-trajectoire ayant au pôle  $\mu_0$  la propriété d'être tangente à un cône de révolution de sommet au pôle  $\mu_0$ , n'a pas, en général, la même propriété au pôle  $\mu_1$  lorsque  $\mu_1^2 - \mu_0^2 \ge 0$ .

Cependant on peut, dans le même ordre d'idées, obtenir des résultats très généraux pour d'autres grandes classes de trajectoires en modifiant la surface-trajectoire de la manière suivante: supposons, outre le champ magnétique réel, un champ fictif  $(\mu_0, e\lambda, p\mu_1)$  créé par deux pôles  $\mu_0$  et  $p\mu_1$ , le pôle  $\mu_0$  à l'origine et pu, à un point sur l'axe des z à une distance e à de l'origine; les p et e étant deux quantités constantes (la quantité e est supposée toujours positive et  $p \ge 0$ ). En faisant passer une ligne de force de ce champ par chaque point de la trajectoire considérée décrite par la particule sous l'influence du champ magnétique réel, nous obtenons une surface que nous appellerons aussi « surface-trajectoire ». Pour chaque système de valeurs de p et e il existe une classe de trajectoires pour lesquelles chacune des surfaces-trajectoires correspondantes auront à l'origine la propriété d'être tangente à son cône de révolution de sommet au pôle  $\mu_0$  à l'origine. Si p=e=1 nous obtenons la surface-trajectoire originelle. La proposition énoncée ici suffit pour déterminer les équations des surfaces-trajectoires.

Cet article qui contient la démonstration des propositions mentionnées peut être lu sans connaissance de mon article précédent. D'abord nous allons rapidement donner quelques formules utiles pour ce qui va suivre.

Nous considérons donc une particule matérielle de masse m et de charge  $\varepsilon$  en mouvement avec une vitese r dans le champ magnétique créé par les deux pôles  $\mu_0$  et  $\mu_1$ . Les quantités  $\varepsilon$ , m sont supposées fixes pour les particules que nous considérons. Les équations du mouvement sont  $^1$ :

$$x'' = \frac{\varepsilon}{m} (\dot{Y}z' - Zy') , \quad X = \mu_0 \frac{x}{r_0^3} + \mu_1 \frac{x}{r_1^3}$$

$$y'' = \frac{\varepsilon}{m} (Zx' - Xz') , \quad Y = \mu_0 \frac{y}{r_0^3} + \mu_1 \frac{y}{r_1^3}$$

$$z'' = \frac{\varepsilon}{m} (Xy' - Yx') , \quad Z = \mu_0 \frac{z}{r_0^3} + \mu_1 \frac{z - \lambda}{r_1^3}$$

$$r_0^2 = x^2 + y^2 + z^2 , \quad r_1^2 = x^2 + y^2 + (z - \lambda)^2$$

en désignant les dérivés de x, y, z du premier et du second

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Appell, Traité de mécanique rationnelle, t. I, p. 367, 3° édition.

ordre par rapport au temps t par x', x'', y', y'', z', z''. Le théorème des forces vives donne

$$(2) x'^2 + y'^2 + z'^2 = v^2$$

v étant la vitesse constante. Soit T une trajectoire correspondante aux valeurs initiales  $x_{\scriptscriptstyle 0}$ ,  $y_{\scriptscriptstyle 0}$ ,  $z_{\scriptscriptstyle 0}$ ,  $z_{\scriptscriptstyle 0}$ ,  $z_{\scriptscriptstyle 0}$ ,  $z_{\scriptscriptstyle 0}$ , les  $z_{\scriptscriptstyle 0}$ ,  $z_{\scriptscriptstyle 0}$ , étant les composantes de la vitesse v au point  $(x_{\scriptscriptstyle 0},y_{\scriptscriptstyle 0},z_{\scriptscriptstyle 0})$ ; donc

$$(2') v^2 = x_0'^2 + y_0'^2 + z_0'^2$$

En multipliant la première des équations (1) par -y la seconde par x et en les ajoutant nous obtenons une combinaison intégrable (1). En intégrant il vient

(3) 
$$xy' - yx' + \frac{\varepsilon}{m} \mu_0 \frac{z}{r_0} + \frac{\varepsilon}{m} \mu_1 \frac{z - \lambda}{r_1} = C$$

C étant une constante d'intégration. Pour la trajectoire T nous avons

(3') 
$$C = x_0 y'_0 - y_0 x_0' + \frac{\varepsilon}{m} A_0$$

 $\Lambda_0$  étant la valeur de

$$\Lambda = \mu_0 \, \frac{z}{r_0} + \mu_1 \, \frac{z - \lambda}{r_1}$$

au point  $(x_0, y_0, z_0)$ . Des formules (2) et (3) il vient (2)

(4) 
$$R'^2 + z'^2 = v^2 - \frac{1}{R^2} (C - \frac{\varepsilon}{m} \Lambda)^2$$

<sup>1</sup> En effet il vient

$$\begin{split} \mathbf{x}\mathbf{y}'' &- \mathbf{y}\mathbf{x}'' \,=\, \frac{d}{dt}\,(\mathbf{x}\mathbf{y}' \,-\, \mathbf{y}\mathbf{x}') = \frac{\varepsilon}{m}\,[\,-\,(\mathbf{X}\mathbf{x} \,+\, \mathbf{Y}\mathbf{y})\mathbf{z}' \,+\, \mathbf{Z}(\mathbf{x}\mathbf{x}' \,+\, \mathbf{y}\mathbf{y}')] \\ &= \frac{d}{dt}\,\Big[\,-\, \frac{\varepsilon}{m}\,\mu_0\,\frac{\mathbf{z}}{r_0} \,-\, \frac{\varepsilon}{m}\,\mu_1\,\frac{\mathbf{z} \,-\, \lambda}{r_1}\,\Big] \end{split}$$

En intégrant nous obtenons la formule (3). Cette formule et les formules (4) et (5) ont été données par M. Störmer.

<sup>2</sup> Cette formule s'obtient en faisant la somme des relations

$$\mathbf{R}'^2 = \left(\frac{x}{\mathbf{R}} \ x' \ + \frac{y}{\mathbf{R}} \ y'\right)^2 \quad \text{et} \quad (\mathbf{C} \ - \frac{\varepsilon}{m} \ \varLambda)^2 \ \frac{1}{\mathbf{R}^2} = \left(\frac{x}{\mathbf{R}} \ y' \ - \frac{y}{\mathbf{R}} \ x'\right)^2$$

et en introduisant  $x'^2 + y'^2 = v^2 - z'^2$ .

200 TRAJECTOIRES D'UNE PARTICULE MATÉRIELLE ÉLECTRISÉE Enfin. Des équations (1) et de l'intégrale (3) il vient (1)

L'équation d'une surface engendrée par les lignes de force du champ fictif  $(\mu_0, e\lambda, p\mu_1)$  et passant par la trajectoire T sera de la forme (2)

(6) 
$$\mu_0 \frac{z}{r_0} + p \mu_1 \frac{z - e \lambda}{r_2} - \Psi(u, x_0, y_0, z_0, x_0', y_0', z_0') = 0$$
,  $u = \frac{y}{x}$ 

 $\Psi$  étant une fonction de u et des valeurs initiales et  $r_2$  la distance du pôle fictif  $pp_1$  au point (x, y, z) de l'espace. A l'aide de la surface (6) nous allons encore donner deux formules valables pour la trajectoire T. En dérivant l'équation (6) par rapport au temps, en désignant par  $\Psi'$  la dérivée de  $\Psi$  par rapport à u et par  $\theta$  l'expression-

$$\dot{\mu_0} \frac{z}{r_0} + p\mu_1 \frac{z - e\lambda}{r_2}$$

nous obtenons

(7) 
$$\frac{\partial 0}{\partial \mathbf{R}} \mathbf{R}' + \frac{\partial 0}{\partial z} z' = \mathcal{Y}' \frac{(xy' - yx')}{x^2}$$

ou:

$$\frac{\partial 0}{\partial \mathbf{R}} = -\mu_0 \frac{z\mathbf{R}}{r_0^3} - p\mu_1 \frac{\langle z - e\lambda \rangle \mathbf{R}}{r_2^3} = -\mathbf{R} Z_1$$

<sup>1</sup> La seconde formule est évidente. Pour obtenir la première il faut former

$$RR' = xx' + yy'$$
 $RR'' + R'^2 = xx'' + yy'' + x'^2 + y'^2 = xx'' + yy'' + v^2 - z'^2$ 

Des équations du mouvement il vient

$$xx'' + yy'' = -\frac{\varepsilon}{m} Z(xy' - yx') = -\frac{\varepsilon}{m} Z(C - \frac{\varepsilon}{m} A)$$

<sup>2</sup> Soient  $H_1$  la force sur un pôle magnétique + 1 au point (x, y, z) du champ  $(\mu_0, e\lambda, p\mu_1)$  et  $X_1, Y_1, Z_1$  les composantes. Soit  $\varphi = 0$  l'équation (6). Nous obtenons alors identiquement

$$X_{1} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + Y_{1} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + Z_{1} \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0$$

201

DANS UN CHAMP MAGNÉTIQUE

$$rac{\partial 0}{\partial z} = -\mu_0 \, rac{{
m R}^2}{r_0^3} + p \mu_1 \, rac{{
m R}^2}{r_2^3} = {
m R} {
m U}_1$$

Pour abréger écrivons

$$\Psi' \frac{(xy'-yx')}{x^2\mathrm{R}} = \mathrm{P} \quad , \quad v^2 - \frac{1}{\mathrm{R}^2} (\mathrm{C} - \frac{\varepsilon}{m} \Lambda)^2 = \mathrm{F}$$

Nous obtenons de (7) et (4)

Il faut choisir le signe qui pour  $x=x_0$ ,  $y=y_0$ ,  $z=z_0$  donne  $\mathrm{R}'=\mathrm{R}_0'$ ,  $z'=z_0'$ .

2. Soient (x, y, z) un point de la trajectoire T et x', y', z' les composantes de la vitesse v à ce point. En choisissant x, y, z, x', y', z' comme des valeurs initiales nous devons trouver avec les mêmes valeurs de e et p la même surface-trajectoire e (6). Il faut donc avoir pour une infinité de valeurs de e

$$\Psi(u, x_0, y_0, z_0, x_0', y_0', z_0') = \Psi(u, x, y, z, x', y', z')$$

Soit u' une valeur de u et supposons qu'on peut développer  $\Psi$  suivant les puissances de u-u'. Soient  $c_0'$ ,  $c_1'$ ,  $c_2'$ ,... les coefficients dans le développement de  $\Psi$   $(u, x_0, y_0, z_0, x_0', y_0', z_0')$  et  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $P_2$ ,... les coefficients correspondants dans le développement de  $\Psi$  (u, x, y, z, x', y', z'). Comme la fonction  $\Psi$  dépend de  $\lambda$  il faut supposer que les coefficients  $P_i$  et  $c_i'$  dépendent aussi de  $\lambda$ . Nous avons donc

(9) 
$$P_i(u', \lambda, x, y, z, x', y', z') = c_i' \quad (i = 0, 1, 2, 3, ...)$$

Les fonctions  $P_i$  sont donc invariantes le long de T; elles conservent la même forme pour toutes les valeurs initiales. Les  $P_i$  et  $c_i$  dépendent de u qui peut avoir une infinité de valeurs. Posons dans (9)

$$u'=u_0=\frac{y_0}{x_0}$$

désignons par  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,... les valeurs de  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,... pour  $u'=u_0$  et considérons les cinq équations

$$P_0 = c_0$$
,  $P_1 = c_1$ ,  $P_2 = c_2$ ,  $P_3 = c_3$ ,  $P_q = c_q$ 

q étant un des nombres 4, 5, 6,... Entre ces équations et les équations (2) et (3) qui sont toutes satisfaites pour les points de T nous éliminons y, z, x', y', z' et la lettre  $\lambda$  dans les fonctions  $P_0$ ,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_q$  et dans le premier terme de l'équation (3). Le résultat sera une relation entre la variable x et les quantités  $u_0$ ,  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ,  $c_q$ , v, C et cette relation doit être satisfaite pour une infinité de valeurs de x. Il existe donc une relation de la forme

$$R(u_0, c_0, c_1, c_2, c_3, c_q, v, C) = 0$$

(10) 
$$\mu_0 \frac{z}{r_0} - p\mu_1 - \Psi = 0$$

car

$$p\mu_1 \frac{z-e\lambda}{r_2}$$

tend vers —  $pp_1$  lorsque  $\lambda$  tend vers l'infini. La « surface-trajectoire » (10) est un cône de sommet à l'origine et qui est à l'origine tangent à la surface (6). En effet. Soient  $\varphi = 0$  et  $\varphi_1 = 0$  les équations (6) et (10) respectivement. Pour x, y, z infiniment petits les

$$\varphi$$
,  $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial \varphi}{\partial y}$ ,  $\frac{\partial \varphi}{\partial z}$ 

tendent vers les mêmes termes principaux que

$$\varphi_1$$
,  $\frac{\partial \varphi_1}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial \varphi_1}{\partial y}$ ,  $\frac{\partial \varphi_1}{\partial z}$ 

Les deux surfaces (6) et (10) ont donc les mêmes plans tangents à l'origine. Lorsque  $\lambda$  tend vers l'infini le pôle  $\mu_0$  à l'origine reste seul en action sur la particule, qui, par conséquent, décrit une trajectoire située sur un cône de révolution de sommet au pôle  $\mu_0$  (1). Le cône (10) est donc de révolution.

3. D'abord nous allons voir qu'on peut varier les valeurs initiales telles que  $u_0$ ,  $c_0$ ,  $c_1$ , v, C restent invariants lorsque  $\lambda$  tend vers l'infini. On trouve le coefficient  $c_0$  en posant

$$u = u_0 = \frac{y_0}{x_0}$$

dans  $\Psi$  (u,  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$ ,  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$ ). L'équation de la ligne de force  $L_0$  du champ ( $\mu_0$ ,  $e\lambda$ ,  $p\mu_1$ ) et passant par ( $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$ ) sera

$$\mu_0 \frac{z}{r_0} + p\mu_1 \frac{z - e\lambda}{r_2} - c_0 = 0 \; ; \; \; y = u_0 x$$

L'équation de la tangente  $t_0$  à l'origine à cette ligne de force sera

(11) 
$$\mu_0 \frac{z}{r_0} - p\mu_1 - c_0 = 0 \; ; \quad y = u_0 x$$

Soit  $(\xi_0, \gamma_0, \zeta_0)$  un point quelconque de cette tangente, donc  $\eta_0 = u_0 \, \xi_0$ . Lorsque  $\lambda$  tend vers l'infini et le point  $(x_0, y_0, z_0)$  sur  $\mathcal{L}_0$  tend vers le point  $(\xi_0, \gamma_0, \zeta_0)$  sur  $t_0$  le coefficient  $c_0$  reste le même. Pour que v et  $\mathcal{C}$  restent aussi invariants il faut choisir les nouvelles valeurs  $\xi_0'$ ,  $\eta_0'$ ,  $\zeta_0'$  des composantes  $x_0'$ ,  $y_0'$ ,  $z_0$  telles que

(12) 
$$\xi_0^{\prime 2} + \eta_0^{\prime 2} + \xi_0^{\prime 2} = v^2$$

et telles que (voir (3) et (3')

$$C = \xi_0 \eta_0' - \eta_0 \xi_0' + \frac{\varepsilon}{m} g$$

en désignant par g la valeur de

$$\Lambda = \mu_0 \, \frac{z}{r_0} + \mu_1 \, \frac{z - \lambda}{r_1}$$

pour

$$\lambda = \infty$$
 et  $x = \xi_0, y = \eta_0, z = \zeta_0$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Poincaré, Comptes Rendus, 1896, p. 530.

204 TRAJECTOIRES D'UNE PARTICULE MATÉRIELLE ÉLECTRISÉE

La valeur de  $\Lambda$  pour  $\lambda = \infty$  sera

$$\mu_0 \frac{z}{r_0} - \mu_1$$

On peut donc exprimer g par  $c_0$  à l'aide de (11), il vient

$$(13) g = c_0 + p\mu_1 - \mu_1$$

d'où en désignant par zo la valeur de

$$C - \frac{\varepsilon}{m} g$$

nous obtenons

(14) 
$$\begin{aligned} \xi_0 \eta_0' - \eta_0 \xi_0' &= \kappa_0 = \kappa_0 y_0' - y_0 \kappa_0' + \frac{\varepsilon}{m} \left( \Lambda_0 - c_0 \right) \\ &- \frac{\varepsilon}{m} \left( p - 1 \right) \mu_1 \end{aligned}$$

De l'équation (7) du § 1 nous pouvons calculer  $c_1$  (qui est la valeur de  $\Psi'$  pour  $u=u_0$ ) en introduisant le système de valeurs  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$ ,  $x_0'$ ,  $y_0'$ ,  $z_0'$ . Il faut alors supposer que  $x_0$   $y_0'-y_0$   $x_0' \geq 0$ , c'est-à-dire il faut supposer que le vecteur de la vitesse v n'est pas au point  $(x_0, y_0, z_0)$  dans un plan avec l'axe des z (1). En introduisant dans (7)  $\lambda=\infty$  et le système de valeurs  $\xi_0$ ,  $\eta_0$ ,  $\zeta_0$ ,  $\xi_0'$   $\eta_0'$ ,  $\zeta_0'$  nous devons pour  $\Psi'$  trouver la même valeur  $c_1$  (2). Soit (E) cette équation. Les composantes  $\xi_0'$ ,  $\eta_0'$ ,  $\zeta_0'$  doivent alors satisfaire aux équations (12), (14) et (E). Pour déterminer effectivement ces composantes il faut dans les formules (8) poser  $\lambda=\infty$ ,  $x=\xi_0$ ,  $y=\eta_0$ ,  $z=\zeta_0$ ,  $\Psi'=c_1$ . Choisissons l'axe des x tel que  $y_0=\eta_0=0$ , d'où en désignant par  $\rho_0$  la valeur  $\xi_0^2+\eta_0^2$  nous avons  $\rho=\xi_0$ ,  $\rho_0'=\xi_0'$ . Convenons de désigner par  $[\Phi]_0$  la valeur d'une fonction  $\Phi$  de

<sup>1</sup> En effet. Soit  $\alpha$  l'angle entre la vitesse v en un point (x, y, z) et le plan passant par ce point et l'axe des z. Nous avons alors

$$\cos\left(\frac{\pi}{2}-\alpha\right)=\sin\alpha=-\frac{y}{\mathbf{R}}\frac{x'}{v}+\frac{x}{\mathbf{R}}\frac{y'}{v}=\frac{1}{\mathbf{R}v}\left(xy'-yx'\right)$$

<sup>2</sup> Il faut donc supposer que

$$u_0 = C - \frac{\varepsilon}{m} g = \frac{\varepsilon}{m} (A_0 - c_0) - \frac{\varepsilon}{m} (p - 1) \mu_1 + x_0 y_0' - y_0 x_0' \gtrsim 0$$

 $x, y, z, \lambda$  pour  $x = \xi_0$ ,  $y = \eta_0$ ,  $z = \zeta_0$ ,  $\lambda = \infty$ . Enfin écrivons pour abréger

(15) 
$$\left[\frac{\mathrm{R}}{r_0}\right]_0 = c \; , \quad \left[\frac{z}{r_0}\right]_0 = s \; , \quad [r_0]_0 = \frac{\varrho_0}{c} \; , \quad \frac{1}{\varrho_0} = \sigma_0$$

d'où nous avons en vertu de (11)

(15') 
$$s = \frac{1}{\mu_0} (p\mu_1 + c_0) , \quad c^2 + s^2 = 1$$

Il vient donc

$$\begin{split} [\mathbf{Z}_1]_0 &= \left[\mu_0 \, \frac{z}{r_0{}^3}\right]_0 = \mu_0 s c^2 \sigma_0{}^2 \,\,, \quad \mathrm{car} \quad \lim p \mu_1 \, \frac{z - e \lambda}{r_2{}^3} = 0 \\ \lambda &= \infty \end{split}$$
 
$$[\mathbf{U}_1]_0 &= \left[\mu_0 \, \frac{\mathbf{R}}{r_0{}^3}\right]_0 = \mu_0 c^3 \sigma_0{}^2 \,\,, \quad \mathrm{car} \quad \lim p \mu_1 \, \frac{\mathbf{R}}{r_2{}^3} = 0 \\ \lambda &= \infty \end{split}$$
 
$$[\mathbf{H}_1]_0 &= \mu_0 c^2 \sigma_0{}^2, \quad [\mathbf{P}]_0 = c_1 \mu_0 \sigma_0{}^3 \,\,, \quad \left[\frac{\mathbf{P} \mathbf{Z}_1}{\mathbf{H}_1{}^2}\right]_0 = l s \sigma_0 \,\,, \quad l = \frac{c_1 \, \mu_0}{\mu_0 c^2} \\ \left[\frac{\mathbf{P} \mathbf{U}_1}{\mathbf{H}_1{}^2}\right]_0 &= l c \sigma_0 \,\,, \quad [\mathbf{F}]_0 = v^2 - \mu_0{}^2 \sigma_0{}^2 \,\,, \quad \left[\frac{\mathbf{U}_1}{\mathbf{H}_1}\right]_0 = c \,\,, \quad \left[\frac{\mathbf{Z}_1}{\mathbf{H}_1}\right]_0 = s \\ \left[\frac{\mathbf{P}^2}{\mathbf{H}_2}\right] &= l^2 \sigma_0{}^2 \,\,, \quad \mu_0 = \xi_0 \eta_0{}' - \eta_0 \xi_0{}' = \xi_0 \eta_0{}', \quad \eta_0{}' = \mu_0 \sigma_0 \end{split}$$

En introduisant ces valeurs dans les formules (8) il vient

(16) 
$$\varrho_0' = -ls\sigma_0 \pm c \sqrt{v^2 - m\sigma_0^2} , \quad m = \kappa_0^2 + l^2$$

$$\zeta_0' = lc\sigma_0 \pm s \sqrt{v^2 - m\sigma_0^2} , \quad \eta_0' = \kappa_0\sigma_0$$

Comme s et c sont des fonctions de  $c_0$  et  $\varkappa_0$  une fonction de C et  $c_0$  nous avons trouvé  $\xi_0'$ ,  $\eta_0'$ ,  $\zeta_0'$  en fonction de  $\rho_0$ ,  $c_0$ ,  $c_1$ , v, C. Le point  $(\xi_0, \eta_0, \zeta_0)$  est un point quelconque sur la tangente  $t_0$ . Seulement il faut choisir ce point tel que l'expression sous le signe radical soit positif, donc

$$v^2 - m\sigma_0^2 \ge 0$$
 ,  $\varrho_0^2 \ge \frac{\kappa_0^2 + l^2}{v^2}$ 

4. Maintenant nous allons trouver la condition pour que  $c_2$  reste invariant. Désignons par  $\Psi''$  la dérivée seconde de  $\Psi'$   $(u, x_0, y_0, z_0, x_0', y_0', z_0')$  par rapport à u. La valeur de  $2c_2$ 

206 TRAJECTOIRES D'UNE PARTICULE MATÉRIELLE ÉLECTRISÉE s'obtient en posant  $u=u_0$  dans  $\Psi''$ . En dérivant l'équation (7) du § 1 par rapport au temps nous obtenons

(17) 
$$\frac{\frac{\partial^{2}\theta}{\partial \mathbf{R}^{2}} \mathbf{R}'^{2} + 2 \frac{\partial^{2}\theta}{\partial \mathbf{R}\partial z} \mathbf{R}'z' + \frac{\partial^{2}\theta}{\partial z^{2}} z'^{2} + \frac{\partial^{\theta}}{\partial \mathbf{R}} \mathbf{R}'' + \frac{\partial^{\theta}}{\partial z} z''}{z''} }{ = \mathcal{\Psi}'' \frac{1}{x^{4}} (xy' - yx')^{2} - \frac{\varepsilon}{m} \mathcal{\Psi}'' \frac{1}{x^{2}} \frac{dA}{dt} - 2 \mathcal{\Psi}' \frac{x^{4}}{x^{3}} (xy' - yx')}$$

car

$$xy' - yx' = -\frac{\varepsilon}{m} \Lambda + 0$$

De cette équation nous pouvons calculer  $c_2$  en introduisant le système de valeurs  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$ ,  $x_0'$ ,  $y_0'$ ,  $z_0'$ . En introduisant le système de valeurs  $\xi_0$ ,  $\eta_0$ ,  $\zeta_0$ ,  $\xi_0'$ ,  $\eta_0'$ ,  $\zeta_0'$  et  $\lambda = \infty$  nous devons obtenir la même valeur  $c_2$ . Nous avons avec les mêmes notations qu'au paragraphe 3

$$\left[ rac{dA}{dt} 
ight]_0 = \left[ rac{db}{dt} 
ight]_0 = \left[ \left. \Psi' \, rac{1}{x^2} \left( xy' \, - \, yx' 
ight) 
ight]_0 = c_1 \varkappa_0 \sigma_0^{\, 2}$$

Des formules (5) nous obtenons

$$\begin{aligned} \varrho_0{''} &= \left(\kappa_0{^2} - \frac{\varepsilon}{m} \mu_0 \kappa_0 s e^2\right) \sigma_0{^3} \\ \xi_0{''} &= \frac{\varepsilon}{m} \mu_0 \kappa_0 e^3 \sigma_0{^3} \end{aligned}$$

car Z et U tendent vers les mêmes limites que  $Z_{_1}$  et  $U_{_1}$  lorsque  $\lambda$  tend vers l'infini. Nous avons

$$\begin{split} \left[\frac{\partial\theta}{\partial\mathbf{R}}\right]_{0} &= \left[-\mu_{0}\frac{z\mathbf{R}}{r_{0}^{3}}\right]_{0} = -\mu_{0}sc^{2}\sigma_{0} \quad , \quad \left[\frac{\partial z}{\partial\theta}\right]_{0} = \left[\mu_{0}\frac{\mathbf{R}^{2}}{r_{0}^{3}}\right]_{0} = \mu_{0}c^{3}\sigma_{0} \\ \left[\frac{\partial^{2}\theta}{\partial\mathbf{R}^{2}}\right]_{0} &= \left[-\mu_{0}\frac{z}{r_{0}^{3}} + 3\mu_{0}\frac{z\mathbf{R}^{2}}{r_{0}^{5}}\right]_{0} = (-\mu_{0}sc^{2} + 3\mu_{0}sc^{4})\sigma_{0}^{2} \\ \left[\frac{\partial^{2}\theta}{\partial\mathbf{R}\partial z}\right]_{0} &= \left[-\mu_{0}\frac{\mathbf{R}}{r_{0}^{3}} + 3\mu_{0}\frac{z^{2}\mathbf{R}}{r_{0}^{5}}\right]_{0} = (-\mu_{0}c^{3} + 3\mu_{0}s^{2}c^{3})\sigma_{0}^{2} \\ \left[\frac{\partial^{2}\theta}{\partial\mathbf{R}^{2}}\right]_{0} &= \left[-3\mu_{0}\frac{z\mathbf{R}^{2}}{r_{0}^{5}}\right]_{0} = -3\mu_{0}sc^{4}\sigma_{0}^{2} \\ \left[\frac{\partial\theta}{\partial\mathbf{R}^{2}}\mathbf{R}'' + \frac{\partial\theta}{\partial z}z''\right]_{0} &= \left(\frac{\varepsilon}{m}\mu_{0}^{2}c^{4}\mu_{0} - \mu_{0}sc^{2}\mu_{0}^{2}\right)\sigma_{0}^{4} \\ \left[\frac{\partial^{2}\theta}{\partial\mathbf{R}^{2}}\mathbf{R}'^{2}\right]_{0} &= \sigma_{0}^{4}(3c^{2} - 1)\mu_{0}sc^{2}(l^{2}s^{2} - mc^{2}) + \sigma_{0}^{3}2\mu_{0}sc^{4}v^{2} \end{split}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^2 0}{\partial z^2} \ z'^2 \end{bmatrix}_0 = - \ \sigma_0^{\ 4} 3 \mu_0 s c^4 (l^2 c^2 - m s^2) \ \pm \ \sigma_0^{\ 3} 6 \mu_0 s^2 c^5 l \ \sqrt{v^2 - m \sigma_0^{\ 2}} \\ - \ \sigma_0^{\ 2} 3 \mu_0 s^3 c^4 v^2 \end{bmatrix}$$

$$2 \left[ \frac{\partial^{2}0}{\partial R \partial z} R'z' \right]_{0} = -\sigma_{0}^{4} 2\mu_{0} sc^{4} (l^{2} + m)(3s^{2} - 1) \pm \sigma_{0}^{3} 2\mu_{0} c^{3} l(c^{2} - s^{2})(3s^{2} - 1) \\ \times \sqrt{v^{2} - m\sigma_{0}^{2}} - \sigma_{0}^{2} 2\mu_{0} sc^{4} v^{2} (3s^{2} - 1)$$

En introduisant ces valeurs dans (17) le premier terme devient en remarquant que  $s^2 + c^2 = 1$ 

$$\sigma_0^{-4} \left( \frac{\varepsilon}{m} \, \mu_0^{-2} c^4 \mu_0 \, - \, \mu_0 s c^2 \mu_0^{-2} \, - \, \mu_0 s c^2 l^2 
ight) \mp \, \sigma_0^{-3} 2 \mu_0 c^3 l \, \sqrt{v^2 \, - \, m \sigma_0^{-2}}$$

car le coefficient de  $\sigma_0^2$  devient nul identiquement. Le second terme de (17) devient en remplaçant  $\Psi''$  par  $2c_2$ ,  $\Psi'$  par  $c_1$  et en posant  $x' = \xi_0' = \rho_0'$ 

(17') 
$$\sigma_0^{\ 4}(2c_2\kappa_0^{\ 2} - \frac{\varepsilon}{m} c_1^2\kappa_0 + 2c_1\kappa_0 ls) = \sigma_0^{\ 3}2c_1\kappa_0 c \sqrt{v^2 - m\sigma_0^2}$$

En égalant les deux termes et en introduisant

$$l=\frac{c_1\kappa_0}{\mu_0c^2}$$

nous obtenons seulement

(18) 
$$\sigma_0^4 \frac{\kappa_0}{\mu_0 c^2} \left[ \kappa_0 (2c_2\mu_0 c^2 + \mu_0^2 s c^4 + 3c_1^2 s) - \frac{\varepsilon}{m} \mu_0 c^2 (c_1^2 + \mu_0^2 c^4) \right] = 0$$

Nous avons  $\alpha_0 \ge 0$ . Si  $\sigma_0 = 0$  nous avons  $\rho_0 = \infty$ . Il faut donc que l'expression entre crochets soit nulle. Cette expression est une fonction de  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ , C, car s et c peuvent s'exprimer à l'aide de  $c_0$  (voir [15]).

En introduisant dans (18) les quantités  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  en fonctions des valeurs initiales  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$ ,  $x_0'$ ,  $y_0'$ ,  $z_0'$  et  $\lambda$  nous obtenons entre ces quantités une relation qui doit être satisfaite pour que  $c_2$  puisse aussi rester invariant lorsque  $\lambda$  tend vers l'infini et les valeurs initiales varient de la manière indiquée au § 3.

Nous allons trouver cette relation. L'axe des x est choisi tel que  $y_0 = 0$ ; nous avons donc  $R_0 = x_0$ ,  $R_0' = x_0'$ . Convenons de désigner par [D] la valeur d'une fonction D de x, y, z,

208 TRAJECTOIRES D'UNE PARTICULE MATÉRIELLE ÉLECTRISÉE x', y', z',  $\lambda$  pour le système de valeurs  $x_0, y_0, z_0, x_0', y_0', z_0'$ ,  $\lambda$  ( $y_0 = 0$ ). De l'équation (7) nous trouverons la valeur de  $c_1$ :

$$\left(\alpha\right) \qquad c_{1} = \frac{x_{0}}{y_{0}'} \left\{ \left[\frac{\partial \beta}{\partial \mathbf{R}}\right] x_{0}' + \left[\frac{\partial \beta}{\partial z}\right] z_{0}' \right\} = \frac{x_{0}}{y_{0}'} \mathbf{P}_{1}$$

 ${\rm P_{t}}$  étant de premier degré par rapport à  $x_{\scriptscriptstyle 0}{'}$  et  $z_{\scriptscriptstyle 0}{'}.$  De la formule (14) nous avons

$$(\beta) \qquad \qquad \kappa_0 = x_0 y'_0 + \frac{\varepsilon}{m} (\Lambda_0 - \theta_0) - \frac{\varepsilon}{m} (p - 1) \mu_1$$

 $\theta_0$  étant la valeur de  $\theta$  au point  $(x_0, y_0, z_0)$ . Nous avons (voir [5]).

$$[R''] = \frac{\varepsilon}{m} \left[ \frac{\partial A}{\partial R} \right] \frac{y_0'}{x_0} + \frac{y_0'^2}{x_0} , \text{ car } \frac{\partial A}{\partial R} = -RZ$$

$$(\gamma) \qquad [z''] = \frac{\varepsilon}{m} \left[ \frac{\partial A}{\partial z} \right] \frac{y_0'}{x_0} , \text{ car } \frac{\partial A}{\partial z} = RU$$

$$\left[ \frac{dA}{dt} \right] = \left[ \frac{\partial A}{\partial R} \right] x_0' + \left[ \frac{\partial A}{\partial z} \right] z_0' = Q_1$$

 $\mathbf{Q}_{\scriptscriptstyle 1}$  étant un polynome de premier degré par rapport à  $x_{\scriptscriptstyle 0}'$  et  $z_{\scriptscriptstyle 0}'$ . L'équation (17) devient donc en introduisant le système de valeurs  $x_{\scriptscriptstyle 0}$ ,  $y_{\scriptscriptstyle 0}$ ,  $z_{\scriptscriptstyle 0}$ ,  $x_{\scriptscriptstyle 0}'$ ,  $y_{\scriptscriptstyle 0}'$ ,  $z_{\scriptscriptstyle 0}'$ 

$$\begin{split} \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial \mathbf{R}^2}\right] x_0^{\prime 2} + 2 \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial \mathbf{R} \partial z}\right] x_0^{\prime} z_0^{\prime} + \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}\right] z_0^{\prime 2} + \frac{\varepsilon}{m} \left[\frac{\partial A}{\partial \mathbf{R}} \frac{\partial \theta}{\partial \mathbf{R}} + \frac{\partial A}{\partial z} \frac{\partial \theta}{\partial z}\right] \frac{y_0^{\prime}}{z_0^{\prime}} \\ + \left[\frac{\partial \theta}{\partial \mathbf{R}}\right] \frac{y_0^{\prime 2}}{x_0} = 2c_2 \frac{y_0^{\prime 2}}{x_0^{\prime 2}} - \frac{\varepsilon}{m} \frac{1}{x_0 y_0^{\prime}} \mathbf{P}_1 \mathbf{Q}_1 - 2 \frac{x_0^{\prime}}{x_0} \mathbf{P}_1 \end{split}$$

Pour  $c_2$  nous obtenons donc une expression de la forme

$$\begin{aligned} c_2 &= \frac{x_0}{y_0{}'^3} (a_0 x_0{}'^2 + a_1 x_0{}' z_0{}' + a_2 z_0{}'^2 + a_3) = \frac{x_0}{y_0{}'^3} \, \mathrm{P}_2 \\ \mathrm{ou}: \\ a_0 &= \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial \mathrm{R}^2}\right] \frac{x_0 y_0{}'}{2} \, + \frac{\varepsilon}{2m} \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial \mathrm{R}} \frac{\partial A}{\partial \mathrm{R}}\right] + y_0{}' \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial \mathrm{R}}\right] \\ a_1 &= \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial \mathrm{R} \partial z}\right] x_0 y_0{}' \, + \frac{\varepsilon}{2m} \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial \mathrm{R}} \frac{\partial A}{\partial z} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z} \frac{\partial A}{\partial \mathrm{R}}\right] + y'_0 \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial z}\right] \\ a_2 &= \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}\right] \frac{x_0 y_0{}'}{2} \, + \frac{\varepsilon}{2m} \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial z} \frac{\partial A}{\partial z}\right] \\ a_3 &= \frac{\varepsilon}{2m} \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial \mathrm{R}} \frac{\partial A}{\partial \mathrm{R}} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z} \frac{\partial A}{\partial z}\right] y_0{}'^2 \, + \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial \mathrm{R}}\right] \frac{y_0{}'^3}{2} \end{aligned}$$

La relation (18) devient donc

$$\mathbf{w}_{0} \left( 2 \frac{\mathbf{w}_{0}}{\mathbf{y'}_{0}^{3}} \mathbf{P}_{2} \mathbf{\mu}_{0} \mathbf{c}^{2} + \mathbf{\mu}_{0}^{2} \mathbf{s} \mathbf{c}^{4} + 3 \mathbf{s} \frac{\mathbf{x}_{0}^{2}}{\mathbf{y}_{0}^{\prime 2}} \mathbf{P}_{1}^{2} \right) - \frac{\varepsilon}{m} \mathbf{\mu}_{0} \mathbf{c}^{2} \left( \frac{\mathbf{x}_{0}^{2}}{\mathbf{y}_{0}^{\prime 2}} \mathbf{P}_{1}^{2} + \mathbf{\mu}_{0}^{2} \mathbf{c}^{4} \right) = 0$$

 $\kappa_0$  étant donné par la formule ( $\beta$ ). En chassant le dénominateur  $y_0'^{\circ}$  nous obtenons la relation suivante

(19) 
$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{0}x_{0}^{\prime 2} + \mathbf{A}_{1}x_{0}^{\prime}z_{0}^{\prime} + \mathbf{A}_{2}z_{0}^{\prime 2} + \mathbf{A}_{3} &= 0 \\ \text{ou}: \\ \mathbf{A}_{0} &= 2\varkappa_{0}\mu_{0}x_{0}c^{2}a_{0} + (3s - \frac{\varepsilon}{m} \mu_{0}c^{2})x_{0}^{2}y_{0}^{\prime} \left[ \left( \frac{\partial\theta}{\partial \mathbf{R}} \right)^{2} \right] \\ \mathbf{A}_{1} &= 2\varkappa_{0}\mu_{0}x_{0}c^{2}a_{1} + (3s - \frac{\varepsilon}{m} \mu_{0}c^{2})x_{0}^{2}y_{0}^{\prime 2} \left[ \frac{\partial\theta}{\partial \mathbf{R}} \frac{\partial\theta}{\partial z} \right] \\ \mathbf{A}_{2} &= 2\varkappa_{0}\mu_{0}x_{0}c^{2}a_{2} + (3s - \frac{\varepsilon}{m} \mu_{0}c^{2})x_{0}^{2}y_{0}^{\prime} \left[ \left( \frac{\partial\theta}{\partial z} \right)^{2} \right] \\ \mathbf{A}_{3} &= 2\varkappa_{0}\mu_{0}x_{0}c^{2}a_{3} + (s\varkappa_{0} - \frac{\varepsilon}{2} \mu_{0}c^{2})y_{0}^{\prime 3}\mu_{0}^{2}c^{4} \end{aligned}$$

Les coefficients  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  sont donc des fonctions de  $x_0$ ,  $z_0$ ,  $y_0'$ , p, e,  $\lambda$ . Si  $x_0'$ ,  $y_0'$ ,  $z_0'$ ,  $x_0$ ,  $z_0$ ,  $(y_0 = 0)$  est un système de valeurs satisfaisant à (19) la relation (18) sera satisfaite si avec ces valeurs initiales on calcule les quantités  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ , C. On pourra donc varier ces valeurs initiales de la manière indiquée au § 3, telles que  $u_0$ ,  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ , v, C restent invariants lorsque  $\lambda$  tend vers l'infini.

5. Maintenant nous allons trouver la condition pour que  $c_3$  reste invariant. Soit  $\Psi'''$  la troisième dérivée de  $\Psi(u, x_0, y_0, z_0, x_0', y_0', z_0')$  par rapport à u. On trouve la valeur  $6c_3$  en posant  $u = u_0$  dans  $\Psi'''$ . En dérivant l'équation (17) par rapport au temps t nous obtenons

$$\frac{\partial^{30}}{\partial \mathbf{R}^{3}} \mathbf{R}'^{3} + \frac{\partial^{30}}{\partial z^{3}} z'^{3} + 3 \frac{\partial^{30}}{\partial \mathbf{R}^{2} \partial z} \mathbf{R}'^{2} z' + 3 \frac{\partial^{30}}{\partial \mathbf{R} \partial z^{2}} \mathbf{R}' z'^{2}$$

$$+ 3 \frac{\partial^{20}}{\partial \mathbf{R}^{2}} \mathbf{R}' \mathbf{R}'' + 3 \frac{\partial^{20}}{\partial z^{2}} z' z'' + 3 \frac{\partial^{20}}{\partial \mathbf{R} \partial z} (z' \mathbf{R}'' + \mathbf{R}' z'')$$

$$+ \frac{\partial^{0}}{\partial \mathbf{R}} \mathbf{R}''' + \frac{\partial^{0}}{\partial z} z''' = \psi''' \frac{1}{x^{6}} (xy' - yx')^{3} - 3 \frac{\varepsilon}{m} \psi'' \frac{1}{x^{4}}$$

$$\times (xy' - yx') \frac{dA}{dt} + 4 \frac{\varepsilon}{m} \psi' \frac{x'}{x^{3}} \frac{dA}{dt} - 6 \psi'' \frac{x'}{x^{5}} (xy' - yx')^{2}$$

$$- \frac{\varepsilon}{m} \psi' \frac{1}{x^{2}} \frac{d^{3}A}{dt^{2}} + 6 \psi' \frac{x'^{2}}{x^{4}} (xy' - yx') - 2 \psi' \frac{x''}{x^{3}}$$

$$\times (xy' - yx')$$

### 210 TRAJECTOIRES D'UNE PARTICULE MATÉRIELLE ÉLECTRISÉE

De cette expression nous pouvons calculer  $c_3$  en introduisant le système de valeurs  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$ ,  $x_0'$ ,  $y_0'$ ,  $z_0'$ . En introduisant  $\lambda = \infty$  et le système de valeurs  $\xi_0$ ,  $\eta_0$ ,  $\xi_0$ ,  $\xi_0'$ ,  $\eta_0'$ ,  $\xi_0'$  nous devons trouver la même valeur de  $c_3$ . Avec les notations du  $\S$  3 nous avons

$$\begin{bmatrix} \frac{dA}{dt} \end{bmatrix}_0 = \begin{bmatrix} \frac{d^0}{dt} \end{bmatrix}_0 = \begin{bmatrix} \psi' \frac{xy' - yx'}{x^2} \end{bmatrix}_0 = c_1 \varkappa_0 \sigma_0^2$$

$$\begin{bmatrix} \frac{d^2A}{dt^2} \end{bmatrix}_0 = \begin{bmatrix} \frac{d^20}{dt^2} \end{bmatrix}_0 = \sigma_0^4 (2c_2 \varkappa_0^2 - \frac{\varepsilon}{m} c_1^2 \varkappa_0 + 2c_1 \varkappa_0 ls) \mp \sigma_0^3 2c_1 \varkappa_0 c \sqrt{v^2 - m\sigma_0^2}$$

(voir la formule (17') du § 4). Pour calculer  $\xi_0$ " nous dérivons  ${
m R}^2=x^2+y^2$  deux fois de suite par rapport à t. Il vient

$$\begin{split} {\bf R}'^2 + {\bf R}{\bf R}'' &= xx'' + yy'' + x'^2 + y'^2 = xx'' + yy'' + v^2 - z'^2 \\ & xx'' + yy'' = {\bf R}{\bf R}'' - \frac{1}{{\bf R}^2} \, ({\bf C} \, - \frac{\varepsilon}{m} \, \varDelta)^2 \end{split}$$

En introduisant R" à l'aide de (5) nous obtenons

$$\xi_0'' = -\frac{\varepsilon}{m} \mu_0 \kappa_0 s c^2 \sigma_0^3$$

Le terme à droite dans la formule (20) devient donc

$$\begin{split} \sigma_{_{0}}^{_{6}}\left(6c_{_{3}}\mu_{_{0}}{}^{_{3}}-8c_{_{1}}c_{_{2}}\mu_{_{0}}{}^{_{2}}+12c_{_{2}}\mu_{_{0}}{}^{_{2}}ls+\left(\frac{\varepsilon}{m}\right){}^{_{2}}c_{_{1}}{}^{_{3}}\mu_{_{0}}-6\frac{\varepsilon}{m}c_{_{1}}{}^{_{2}}\mu_{_{0}}ls \\ &+6c_{_{1}}\mu_{_{0}}\left(l^{2}s^{2}-mc^{2}\right)+2\frac{\varepsilon}{m}\mu_{_{0}}\mu_{_{0}}{}^{_{2}}c_{_{1}}sc^{2}\right) \\ \sigma_{_{0}}{}^{_{4}}6l\mu_{_{0}}c^{_{4}}v^{_{2}}\pm\left(-12\mu_{_{0}}{}^{_{2}}c_{_{2}}c+6\frac{\varepsilon}{m}c_{_{1}}{}^{_{2}}\mu_{_{0}}c-12c_{_{1}}\mu_{_{0}}lsc\right)\sigma_{_{0}}{}^{_{5}}\sqrt{v^{2}-m\sigma_{_{0}}{}^{^{2}}} \end{split}$$

Il faut aussi trouver le terme à gauche. Des formules (5) il vient

$$\begin{split} \mathbf{R'''} &= -2\,\frac{\varepsilon}{m}\,\frac{\mathbf{R'}}{\mathbf{R^3}}\,\frac{\partial \mathbf{\Lambda}}{\partial \mathbf{R}}\,(\mathbf{C} - \frac{\varepsilon}{m}\,\mathbf{\Lambda}) + \frac{\varepsilon}{m}\,\frac{1}{\mathbf{R^2}}\,\frac{\partial^2 \mathbf{\Lambda}}{\partial \mathbf{R^2}}\,\mathbf{R'} + \frac{\partial^2 \mathbf{\Lambda}}{\partial \mathbf{R}\partial z}\,z')\,(\mathbf{C} - \frac{\varepsilon}{m}\,\mathbf{\Lambda}) \\ &- \left(\frac{\varepsilon}{m}\right)^2\,\frac{1}{\mathbf{R^2}}\,\frac{\partial \mathbf{\Lambda}}{\partial \mathbf{R}}\,\frac{d\mathbf{\Lambda}}{dt} \\ &- 3\,\frac{\mathbf{R'}}{\mathbf{R^4}}\,(\mathbf{C} - \frac{\varepsilon}{m}\,\mathbf{\Lambda})^2 - 2\,\frac{\varepsilon}{m}\,\frac{1}{\mathbf{R^3}}\,(\mathbf{C} - \frac{\varepsilon}{m}\,\mathbf{\Lambda})\,\frac{d\mathbf{\Lambda}}{dt} \\ z''' &= -2\,\frac{\varepsilon}{m}\,\frac{\mathbf{R'}}{\mathbf{R^3}}\,\frac{\partial \mathbf{\Lambda}}{\partial z}\,(\mathbf{C} - \frac{\varepsilon}{m}\,\mathbf{\Lambda}) + \frac{\varepsilon}{m}\,\frac{1}{\mathbf{R^2}}\,\left(\frac{\partial^2 \mathbf{\Lambda}}{\partial \mathbf{R}\partial z}\,\mathbf{R'} + \frac{\partial^2 \mathbf{\Lambda}}{\partial z^2}\,z'\right)\,(\mathbf{C} - \frac{\varepsilon}{m}\,\mathbf{\Lambda}) \\ &- \left(\frac{\varepsilon}{m}\right)^2\,\frac{1}{\mathbf{R^2}}\,\frac{\partial \mathbf{\Lambda}}{\partial z}\,\frac{d\mathbf{\Lambda}}{dt} \end{split}$$

d'où:

Nous avons en outre

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^{30}}{\partial \mathbf{R}^{3}} \end{bmatrix}_{0} = \begin{bmatrix} 3\mu_{0} \frac{z\mathbf{R}}{r_{0}^{-5}} + 6\mu_{0} \frac{z\mathbf{R}}{r_{0}^{-5}} - 15\mu_{0} \frac{z\mathbf{R}^{2}}{r_{0}^{-7}} \end{bmatrix}_{0} = (9\mu_{0}sc^{4} - 15\mu_{0}sc^{6}) \sigma_{0}^{-3}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^{30}}{\partial z^{2}} \end{bmatrix}_{0} = \begin{bmatrix} -3\mu_{0} \frac{\mathbf{R}^{2}}{r_{0}^{-5}} + 15\mu_{0} \frac{z^{2}\mathbf{R}^{2}}{r_{0}^{-5}} \end{bmatrix}_{0} = (-3\mu_{0}c^{5} + 15\mu_{0}s^{2}c^{5}) \sigma_{0}^{-3}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^{30}}{\partial \mathbf{R}^{2}z^{2}} \end{bmatrix}_{0} = \begin{bmatrix} -\mu_{0} \frac{1}{r_{0}^{-5}} + 3\mu_{0} \frac{\mathbf{R}^{2}}{r_{0}^{-5}} + 3\mu_{0} \frac{z^{2}\mathbf{R}^{2}}{r_{0}^{-7}} \end{bmatrix}_{0} = (2\mu_{0}c^{3} - 15\mu_{0}s^{2}c^{5}) \sigma_{0}^{-3}$$

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial^{30}}{\partial \mathbf{R}^{2}z^{2}} \end{bmatrix}_{0} = \begin{bmatrix} -6\mu_{0} \frac{z\mathbf{R}}{r_{0}^{-5}} + 15\mu_{0} \frac{z\mathbf{R}^{3}}{r_{0}^{-7}} \end{bmatrix}_{0} = (-6\mu_{0}sc^{4} + 15\mu_{0}sc^{6}) \sigma_{0}^{-2}$$

$$\varrho_{0}^{\prime 3} = (-l^{3}s^{3} + 3lsc^{2}m) \sigma_{0}^{-3} - 3lsc^{2}v^{2}\sigma_{0} \pm (3l^{2}s^{2}c - c^{3}m) \sigma_{0}^{-2} V^{2} - m\sigma_{0}^{-2}$$

$$\pm c^{2}v^{2} V^{2} - m\sigma_{0}^{-2}$$

$$\xi_{0}^{\prime 3} = (l^{3}c^{3} - 3lcs^{2}m) \sigma_{0}^{-3} + 3lcs^{2}v^{2}\sigma_{0} \pm (3l^{2}c^{2}s - s^{2}m) \sigma_{0}^{-2} V^{2} - m\sigma_{0}^{-2}$$

$$\pm s^{3}v^{2} V v^{2} - m\sigma_{0}^{-2}$$

$$\psi_{0}^{\prime 2} = (l^{3}s^{2}c - lmc^{2} - 2ls^{2}cm) \sigma_{0}^{-3} + (lc^{2}v^{2} - 2ls^{2}cv^{2}) \sigma_{0} \pm (l^{2}s^{3} - msc^{2} - 2l^{2}sc^{2}) \sigma_{0}^{-2} V^{2} - m\sigma_{0}^{-2}$$

$$\psi_{0}^{\prime 2} = (l^{3}s^{2}c + lms^{3} - 2lsc^{2}m) \sigma_{0}^{-3} + (-ls^{2}v^{2} + 2lc^{2}sv^{2}) \sigma_{0} \pm (l^{2}c^{3} - mcs^{2} - 2l^{2}cs^{2}) \sigma_{0}^{-2} V^{2} - m\sigma_{0}^{-2}$$

$$\psi_{0}^{\prime 2} = (-l^{2}sc^{2} + lms^{3} - 2lsc^{2}m) \sigma_{0}^{-3} + (-ls^{2}v^{2} + 2lc^{2}sv^{2}) \sigma_{0} \pm (l^{2}c^{3} - mcs^{2} - 2l^{2}cs^{2}) \sigma_{0}^{-2} V^{2} - m\sigma_{0}^{-2}$$

$$\psi_{0}^{\prime 2} = (-l^{2}sc^{2} + lms^{3} - 2lsc^{2}m) \sigma_{0}^{-3} + (-ls^{2}v^{2} + 2lc^{2}sv^{2}) \sigma_{0} \pm (l^{2}c^{3} - mcs^{2} - 2l^{2}cs^{2}) \sigma_{0}^{-2} V^{2} - m\sigma_{0}^{-2}$$

$$\psi_{0}^{\prime 2} = (-l^{2}sc^{2} + lms^{2} - 2lsc^{2}m) \sigma_{0}^{-2} + (-ls^{2}v^{2} + 2lc^{2}sv^{2}) \sigma_{0}^{-2} + (-ls^{2}v^{2} + m\sigma_{0}^{-2})$$

$$\psi_{0}^{\prime 2} = (-l^{2}sc^{2} + lms^{2} - 2lsc^{2}m) \sigma_{0}^{-2} + (-ls^{2}v^{2} - m\sigma_{0}^{-2})$$

$$\psi_{0}^{\prime 2} = (-l^{2}sc^{2} + lms^{2} - 2lsc^{2}m) \sigma_{0}^{-2} + (-ls^{2}v$$

En introduisant dans (20) ces expressions et en posant  $\Psi^{\prime\prime\prime}=6c_s$ ,  $\Psi^{\prime\prime}=2c_s$ ,  $\Psi^{\prime}=\mathbf{c}_1$  nous obtenons une expression de la forme

$$\pm (L\sigma_0^3 + M\sigma_0^5) \sqrt{v^2 - m\sigma_0^2} + N\sigma_0^4 + Q\sigma_0^6 = 0$$

où les coefficients L, M, N, Q dépendent de  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ , v, C. En calculant ces coefficients nous obtenons

$$L \equiv 0$$

$$M = -6c \left[ \frac{\varepsilon}{m} \mu_0^2 \kappa_0 - \mu_0 \kappa_0^2 s c^2 - \mu_0 l^2 s c^2 + 2\kappa_0^2 c_2 - \frac{\varepsilon}{m} c_1^2 \kappa_0 + 2c_1 \kappa_0 l s \right]$$

$$(21) \qquad \qquad \qquad + 2c_1 \kappa_0 l s$$

$$N \equiv 0$$

$$Q = A_0 l^3 + A_1 l \kappa_0^2 + A_2 l \kappa_0 - \kappa_0 \left[ 6c_3 \kappa_0^2 - 8c_1 c_2 \kappa_0 + 12c_2 \kappa_0 l s + \left( \frac{\varepsilon}{m} \right)^2 c_1^3 - 6 \frac{\varepsilon}{m} c_1^2 l s + 6c_1 \left( l^2 s^2 - m c^2 \right) + 2 \frac{\varepsilon}{m} \mu_0 \kappa_0 c_1 s c^2 \right]$$

 $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  étant des fonctions de s et c. Ainsi nous avons

$$(21') A_0 = -9\mu_0 c^4$$

Le coefficient M est nul en vertu de (18). Il faut donc que

$$Q = 0$$

Q est une fonction de  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ,  $\varkappa_0$ , car c et s peuvent s'exprimer à l'aide de  $c_0$  (voir [15'] du § 3). En introduisant ces quantités dans la relation (22) en fonction des valeurs initiales et  $\lambda$  nous obtenons entre  $x_0'$ ,  $y_0'$ ,  $z_0'$ ,  $x_0$ ,  $z_0$  une relation qui doit être satisfaite en même temps que (19) pour que  $u_0$ ,  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ , v, C restent invariants lorsque  $\lambda$  tend vers l'infini et les valeurs initiales varient de la manière indiquée au § 3. Nous allons voir que Q sera par rapport à  $x_0'$  et  $z_0'$  un polynome de troisième degré. En effet: en introduisant dans l'équation (20) le système de valeurs  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$ ,  $x_0'$ ,  $y_0'$ ,  $z_0'$  ( $y_0 = 0$ ) le terme à gauche sera un polynome de troisième degré par rapport à  $x_0'$  et  $z_0'$ ; le terme à droite sera en introduisant pour

$$c_1$$
 ,  $c_2$  ,  $\frac{dA}{dt}$ 

leurs valeurs données par  $(\alpha)$ ,  $(\gamma)$ ,  $(\delta)$  du § 4:

$$\begin{aligned} &6 c_3 \frac{{y'}_0{}^3}{{x_0}^3} - 6 \frac{\varepsilon}{m} \frac{1}{{y_0}'^2 {x_0}^2} \mathrm{P}_2 \mathrm{Q}_1 + 4 \frac{\varepsilon}{m} \frac{{x_0}'}{{y_0}' {x_0}^2} \mathrm{P}_1 \mathrm{Q}_1 - 12 \frac{{x'}_0}{{y_0}' {x_0}^2} \mathrm{P}_2 \\ &- \frac{\varepsilon}{m} \frac{1}{{y_0}' {x_0}} \mathrm{P}_1 \left[ \frac{d^2 A}{dt^2} \right] + 6 \frac{{x_0}'^2}{{x_0}^2} \mathrm{P}_1 - 2 \frac{\mathrm{P}_1}{x_0} \Big( \frac{\varepsilon}{m} \left[ \mathbf{Y} \right] {z_0}' - \frac{\varepsilon}{m} \left[ \mathbf{Z} \right] {y_0}' \Big) \end{aligned}$$

en désignant par [D] la valeur d'une fonction D de x, y, z pour  $x = x_0$ ,  $y = y_0$ ,  $z = z_0$ . Nous obtenons donc de l'équation (20)

$$c_3 = \frac{\mathrm{P}_3}{v_0^{75}} x_0$$

où  $P_s$  est un polynome de troisième degré par rapport à  $x_o'$ ,  $z_o'$ . Le coefficient K de  $x_o'^s$  dans  $P_s$  sera :

$$\begin{split} \mathbf{K} &= \left[\frac{\partial^{3} \mathbf{j}}{\partial \mathbf{R}^{3}}\right] \frac{x_{o}^{2} \mathbf{y_{o}'}^{2}}{6} + \frac{\varepsilon}{m} \, a_{o} \left[\frac{\partial A}{\partial \mathbf{R}}\right] - \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{m} \, \mathbf{y'_{o}} \left[\frac{\partial^{3}}{\partial \mathbf{R}} \frac{\partial A}{\partial \mathbf{R}}\right] + \, 2 y_{o}' a_{o} \\ &+ \frac{\varepsilon}{m} \frac{x_{o} y_{o}'}{6} \left[\frac{\partial^{2} A}{\partial \mathbf{R}^{2}} \frac{\partial^{3} \mathbf{j}}{\partial \mathbf{R}}\right] - \, y_{o}'^{2} \left[\frac{\partial A}{\partial \mathbf{R}}\right] \end{split}$$

et ce coefficient n'est pas nul, en général. La lettre  $a_0$  désigne le coefficient de  $x_0'^2$  dans le polynome  $P_2$ . Donc en introduisant dans (22)

$$l = \frac{c_1 \kappa_0}{\mu_0 c^2}$$

et  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ ,  $z_0$  exprimés par  $x_0$ ,  $y_0$ ,  $z_0$ ,  $x_0'$ ,  $y_0'$ ,  $z_0'$ , nous obtenons une relation

$$\varphi(x_{\scriptscriptstyle 0}{}' \;,\; y_{\scriptscriptstyle 0}{}' \;,\; z_{\scriptscriptstyle 0}{}' \;,\; x_{\scriptscriptstyle 0} \;,\; z_{\scriptscriptstyle 0} \;,\; e \;,\; p) = 0$$

où  $\varphi$  est un polynome de troisième degré par rapport à  $x_0'$ ,  $z_0'$ . Le coefficient de  $x_0'^3$ , sera en divisant par  $z_0$  (voir les formules [21] et [21']):

$$\begin{split} \left\{ -\frac{9{{\mu _0}^2}}{{{{\mu _0}^2}{c^2}}} + 6\,\frac{\varepsilon}{m}\frac{{{\mu _0}s}}{{{{\mu _0}{c^2}}}} - {{\left( \frac{\varepsilon}{m} \right)}^2} - 6\,\frac{{{{\mu _0}^2}}}{{{{\mu _0}^2}{c^4}}}({s^2} - {c^2}) \right\}\frac{{{x_0}^3}}{{{y_0}'^3}}{\left[ {{\left( {\frac{{\mathcal{E}^0}}{{\partial \mathbf{R}}}} \right)}^3} \right] \\ + \left\{ 2\, -\frac{3{{\kappa _0}s}}{{{\mu _0}{c^2}}} \right\}\frac{{{x_0}^2}}{{{y_0}'^4}}\,4{a_0}{\mu _0}\left[ {\frac{{\mathcal{E}^0}}{{\partial \mathbf{R}}}} \right] - 6\,\frac{{{x_0}}}{{{y_0}'^5}}\,\mathbf{K}{{\kappa _0}^2} \end{split}$$

qui n'est pas nul, en général. Les deux conditions (19) et (23) ne sont pas seulement nécessaires. Elles sont aussi suffisantes. En effet: Supposons que les valeurs initiales satisfont à ces deux conditions. On peut alors exprimer  $c_2$  et  $c_3$  en fonction de  $u_0$ ,  $c_0$ ,  $c_1$ , v, C. Donc lorsque les valeurs initiales varient telles

214 TRAJECTOIRES D'UNE PARTICULE MATÉRIELLE ÉLECTRISÉE

que  $u_0$ ,  $c_0$ ,  $c_1$ , v, C restent invariantes lorsque  $\lambda$  tend vers l'infini les deux quantités  $c_2$  et  $c_3$  et par conséquent toutes les quantités  $c_4$ ,  $c_5$ ,... restent aussi invariantes. Nous pouvons donc énoncer:

Pour que  $u_0$ ,  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$ , v, C restent invariants, en variant les valeurs initiales de la manière indiquée au § 3 lorsque  $\lambda$  tend vers l'infini, il faut et il suffit que  $x_0'$ ,  $y_0'$ ,  $z_0'$ ,  $z_0$ ,  $z_0$  satisfassent aux deux équations (19) et (23). Les premiers termes de ces équations sont des polynomes par rapport à  $x_0'$  et  $z_0'$  respectivement de deuxième et troisième degré.

6. L'équation (23) est de troisième degré par rapport à  $x_0'$ . Donc si  $(x_0, z_0)$  est un point quelconque dans le plan des zx et  $y_0', z_0'$ , deux valeurs quelconques de y', z' (pourtant nous avons supposé  $y_0' \gtrsim 0$ ) l'équation (23) admet toujours une racine réelle  $x_0'$ . En introduisant cette racine  $x_0'$  dans l'équation (19) nous pourrons, en général, déterminer une infinité de valeurs de  $y_0'$  telle que la valeur correspondante de  $z_0'$  sera réelle. Il passe donc, en général, par chaque point  $(x_0, z_0)$  dans le plan des zx une infinité de trajectoires pour lesquelles les surfaces-trajectoires correspondantes auront chacune à l'origine la propriété d'être tangente à son cône de révolution de sommet à l'origine.

Comme nous pouvons choisir comme plan des zx un plan quelconque passant par l'axe des z, notre proposition est valable pour chaque point  $(x_0, y_0, z_0)$  de l'espace. A chaque système de valeurs de e et p nous obtenons une classe de trajectoires ayant la propriété énoncée. Donc aussi lorsque p=e=1 ou lorsque le champ magnétique fictif se confond avec le champ magnétique réel. Les deux équations (19) et (23) sont donc importantes pour l'étude des trajectoires, car par les surfaces-trajectoires et l'intégrale (3) nous pouvons trouver la formule de la trajectoire dans ses grands traits.

Il est facile de trouver la fonction 4' pour les surfaces-trajectoires ayant la propriété démontrée. En effet : l'équation d'un cône de révolution du sommet à l'origine sera

$$x^2 + y^2 + z^2 = (ax + \beta y + \gamma z)^2$$

 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  étant des constantes. Dans le cas  $\gamma^2 \gtrsim 1$  on peut écrire

cette équation sous la forme

$$\frac{z}{r_0} = \frac{\gamma (ax + \beta y) \pm \sqrt{(ax + \beta y)^2 - R^2(1 - \gamma^2)}}{ax + \beta y \pm \gamma \sqrt{(ax + \beta y)^2 - R^2(1 - \gamma^2)}}$$

où  $r_0^2 = x^2 + y^2 + z^2$ . L'expression à droite est une fonction de  $u = \frac{y}{x}$ . Soit  $\Delta(u)$  cette fonction. Pour que ce cône de révolution puisse se confondre avec le cône de révolution (10) il faut que

$$\psi + p\mu_1 = \mu_0 \Delta(u)$$
 ,  $\psi = \mu_0 \Delta(u) - p\mu_1$ 

L'équation (6) devient donc

$$\mu_0 \frac{z}{r_0} + p\mu_1 \frac{z - e\lambda}{r_2} = \mu_0 \Delta(u) - p\mu_1$$

#### DE LA

# PYROÉLECTRICITE

ET DE LA

# PIÉZOÉLECTRICITÉ

PAR

#### Edouard RIECKE

(Suite 1)

### 3. Contrôle de la théorie par l'expérience

Le contrôle de l'équation (3) qui se rapporte à la charge développée par une tourmaline qui se refroidit librement, a été fait en opérant les mesures sur un cristal grand et bien formé de Snarum. Les observations permettent de déduire directement la valeur de la relation  $\eta/\eta_m$  en ce qui concerne son rapport avec le temps z. Le calcul de q et de a a lieu selon la méthode que l'auteur a développée dans une communication faite en 1883 à la Société des Sciences de Göttingen sur « l'enseignement de l'amortissement apériodique et de la galvanométrie ». Nous avons employé à cet effet trois séries différentes de mesures. Dans les tableaux qui suivent, on a réuni les résultats obtenus par l'expérience et par le calcul. Au commencement de chaque tabelle est indiqué le rapport de a et de q qui a servi de base aux calculs. Les tableaux eux-mêmes contiennent d'abord le temps qui est compté depuis le moment de la charge maximum; ils donnent ensuite les valeurs observées pour  $\eta/_{um}$ et les valeurs calculées pour q et pour  $\eta/\eta_m$ .

Voir Archives, août 1913, t. XXXVI, p. 101.

DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ 217

TABLEAU	I.	a	==	0,577	q

~	$\eta/\eta_m$ obs.	q .	$\eta/\eta_m$ calc.
0	1.00		1,00
0	1.00		0.98
$\frac{2}{4}$	0.95	0.1143	0.96
4.	0.90	0.1110	0.91
6		0.0968	0.86
8	0.88	0.0300	0.81
10	0.80	0.0968	0.75
12	0.78	0.0000	0.69
14	0.74	0.1074	0.64
16	0.63	0.1074	0.58
18	0.57	0 4084	
20	0.53	0.1074	0.54
22	0.50		0.48
24	0.43	0.1074	0.44
26	0.39		0.40
28	0.33	0.1030	0.36
30	0.28		0.33
32	0.26	0.1134	0.29
34	0.26		0.26
36	0.22	0.1100	0.24

Valeur moyenne q = 0.1052a = 0.0607

a = 0.577 qTABLEAU II

2	$\eta/\eta_m$ obs.	q	$\eta/\eta_m$ calc.
0	1.00		1.00
ĭ	1.00		0.99
3	0.98	0.0654	0.97
5	0.94		0.94
7	0.89	0.1038	0.89
9	0.83		0.84
11	0.78	0.1058	0.79
13	0.74		0.73
15	0.69	0.1001	0.67
17	0.63		0.62
19	0.57	0.1043	0.57
21	0.52		0.52
23	0.48	0.1029	0.47
25	0.43		0.43
27	0.39	0.1041	0.39
29	0.35		0.35
31	0.30	0.1070	0.32
33	0.28		0.29

Valeur moyenne q = 0.1040a = 0.0601

218 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

TABLEAU III.	a = 0.577  q			
z	$\eta/\eta_m$ obs.	q	$\eta/\eta_m$ calc.	
0	0.98		1.00	
2	1.00		0 98	
4	0.96	0.0985	0.96	
6	0.91		0.91	
8	0.90	0.0861	0.86	
10	0.83		0.80	
<b>1</b> 2	0.77	0.1004	0.74	
14	0.70		0.68	
16	0.63	0.1077	0.62	
18	0.57		0.57	
20	0.51	0.1119	0.52	
22	0.45		0.47	
24	0.39	0.1174	0.42	
26	0.33		0.38	
28	0.30	0.1197	0.34	
30	0.26		0.31	
32	0.23	0.1215	0.28	
34	0.21		0.25	
36	0.17	0.1224	0.22	

Valeur moyenne q = 0.1095a = 0.0632

Pour les deux premiers tableaux, la concordance entre les valeurs observées et calculées de  $\eta/\eta_m$  est en général fort bonne; elle ne l'est pas autant pour le tableau III. Ceci s'explique par le fait que q augmente dans ce cas pendant toute la durée de l'observation, ce qui signifie qu'avec le temps l'isolation de la tourmaline est devenue de plus en plus mauvaise. La valeur moyenne constante de q a servi de base au calcul des valeurs de  $\eta/\eta_m$ .

Pour les branches montantes des courbes qui donnent  $\eta/\eta_m$  en fonction du temps, on ne peut pas employer les mêmes valeurs de a et q que dans les branches descendantes que nous venons de considérer. Ceci provient d'abord du fait que la surface de la tourmaline possède un pouvoir isolant plus grand pour les températures élevées. De plus, il semble que pour le début du refroidissement la loi de Newton n'a pas de valeur.

D'après ce qui précède, la constante a dépend du cœfficient de conductibilité thermique extérieure h selon la relation :

$$a = \frac{0h}{cm}.$$

Si par conséquent l'on connaît la surface, la masse et la chaleur spécifique de la tourmaline, on peut à partir de a calculer le coefficient de conductibilité thermique extérieure.

q	а	h
0.1052	0.0607	0.0196
0.1040	0.0601	0.0194

Pour contrôler l'équation (4) nous avons employé la méthode de Gaugain, et nous avons obtenu une bonne concordance entre le calcul et les observations.

TABLEAU IV

$t_1$	$B_3$	B <sub>4</sub>	$B_5$	$\mathrm{B}_{6}$
t	170.2	176.2	176.7	176.4
a	0.249	0.239	0.227	0.290
H	46.2	50.2	56.0	40.3
Observations		Cale	cul	
1	1.4	1.0	1.5	0.8
	3.3	2.6	3.4	2.6
3 5 7 9	5.4	4.9	5.3	4.7
7	7.6	7.0	7.1	6.7
9	9.4	9.1	9.0	9.0
11	11.3	11.2	10.8	11.3
13	13.2	13.1	13.0	13.2
15	15.0	15.1	14.9	15.3
17	16.8	17.1	16.7	17.3
19	18.8	19.2	18.7	19.1
21	20.7	21.2	20.7	21.0
23	22.8	23.1	22.6	23.0
25	24.7	25.0	25.4	24.9
27	26.7	26.9		26.7
29	28.8	28.8	29.3	28.6
31	30.8	30.8	31.3	31.0
33	32.8	32.7	33.5	33.0
35	34.8	34.8	35.4	<b>35.</b> 0
37	37.0	36.8	37.3	37.0
39	39.2	_	39.3	38.8
41	41.2	40.8	41.3	
43	43.1	42.7	43.1	
45	45.0	44.8	45.1	_

Nous donnons dans le tableau IV quelques mesures qui ont été exécutées avec 4 tourmalines du Brésil que nous désignerons

220 de la pyroélectricité et de la piézoélectricité

par  $B_3$   $B_4$   $B_5$  et  $B_6$ . Pour chaque tourmaline nous donnons la température de la chambre sèche  $t_1$ , la valeur des constantes a et la valeur de H. La première colonne contient la différence entre H et la valeur observée de  $\eta$ , la colonne suivante chacune des valeurs de H- $\eta$  calculées à l'aide des constantes H et a.

Nous avons trouvé une concordance encore meilleure entre les observations et le calcul par un cristal noir de Mursinsk, comme le montre le tableau V.

TABLEAU V

$t_1$	$\mathrm{B}_3$	B <sub>4</sub>	B <sub>5</sub>	$\mathbf{B}_{6}$
t	124.7	84.4	107.5	110.0
a	0.215	0.216	0.223	0.217
H	40.1	25.5	39.1	49.2
Observations		Calc	ul	
2	1.9	2.4	2.5	2.2
4	4.0	4.1	4.3	4.2
6	6.6	6.0	6.0	6.3
8	8.0	8.0	8.1	8.4
10	10.0	10.0	10.0	10.3
12	12.0	12.0	12.0	12.2
14	14.0	14.0	14.0	14.1
16	16.1	16.0	16.0	16.0
18	_	18.0	18.0	18.1
20	19.9	20.0	20.0	20.1
22	22.1	21.8	22.0	22.0
24	24.0	23.6	24.0	23.8
26	26.0	_	26.0	25.7
28	27.9	28.0	_	27.8
30	29.9	30.0	_	29.9
32	31.9	32.0	_	31.9
34	33.9	33.9	<u> </u>	34.0
36	35.7	35.6		36.1
38	37.5	37.3	_	38.0
40				40.0

Pour beaucoup de tourmalines on observe une différence d'avec la loi donnée par la formule (4). Les premières décharges spontannées de l'électroscope de Gaugain subissent un DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ 221 retard plus ou moins grand. Mais plus tard, le développement de l'électricité suit la loi donnée par la formule 4. Ce phénomène s'explique par une certaine conductibilité de la tourmaline en question, conductibilité qui ne disparaît que pour des

températures un peu plus basses.

Une dernière série de résultats expérimentaux se rapporte au rapport entre le moment H et la température. D'après l'équation 5, H doit être une fonction linéaire de l'excédent de température  $\Theta$ . D'après le résultat des expériences on reconnaît que ce n'est qu'approximativement le cas. Le moment H a été déterminé au moyen de l'équation :

$$H = \frac{A}{a}$$
.

A a été calculé à partir de l'équation (2) d'après l'épaisseur maxima  $\eta_m$ . Après avoir préalablement étalonné l'électroscope qui servait aux observations, on a mesuré  $\eta_m$  en unités électrostatiques absolues, puis on calcula la valeur de H dans les mêmes unités. Les résultats du calcul pour quelques tourmalines sont groupés dans le tableau suivant.

#### Tourmaline du Brésil

$$\begin{split} &H_2 = 1.39\theta \, + \, 0.0022\theta^2 \\ &H_3 = 1.33\theta \, + \, 0.0046\theta^2 \\ &H_4 = 1.18\theta \, + \, 0.0051\theta^2 \\ &H_5 = 0.70\theta \, + \, 0.0084\theta^2 \\ &H_6 = 1.04\theta \, + \, 0.0056\theta^2 \end{split}$$

II. Théorie des phénomènes piezoélectriques de Voigt et son contrôle expérimental sur la tourmaline

## 4. Les formules fondamentales de la théorie

L'état électrique en un point déterminé de l'intérieur d'un cristal est caractérisé par les composantes  $p_1, p_2, p_3$  du moment électrique rapporté à l'unité de volume.

D'autre part, la dilatation du cristal est déterminée au même point par les trois dilatations  $x_x$ ,  $y_y$ ,  $z_z$  et les variations des les trois angles,  $y_z$ ,  $z_x$ ,  $x_y$ .

Pour certain cristaux, on peut trouver un moment électrique permanent à cause de leurs conditions particulières de symétrie, comme c'est le cas par exemple pour la tourmaline. Soient  $a_0$   $b_0$   $c_0$  les composantes du moment électrique rapporté à l'unité de volume. Leurs effets seront toujours compensés par une couche extérieure et de sens inverse, de telle sorte qu'il n'est pas possible d'observer les moments  $a_0$   $b_0$   $c_0$ . Si le cristal est soumis à une déformation, les moments de l'unité de volume prennent de nouvelles valeurs a, b, c; les différences a- $a_0$ , b- $b_0$ , c- $c_0$  se font sentir, au moins pendant le premier moment qui suit la déformation, de toutes leurs forces vers l'extérieur, et, sauf quelques corrections, elles correspondent aux moments piézoélectriques observés :

$$p_1 = a - a_0$$
;  $p_2 = b - b_0$ ;  $p_3 = c - c_0$ .

Il résulte d'ailleurs des rapports de symétrie que pour un grand nombre de cristaux, il ne peut exister de moment électrique permanent à l'état non déformé. Pour tous ces cristaux, les composantes  $a_0$   $b_0$   $c_0$  sont donc égales à 0. Les moments piézoélectriques observés sont donc toujours identiques à ceux que la déformation fait naître. Les observations montrent que les moments électriques se renversent avec le sens de la déformation.

Mais, pour plus de simplicité, nous ne considérerons que le cas de petites déformations, comme d'ailleurs on a l'habitude de le faire. Voigt admet en conséquence des relations linéaires de la forme suivante entre les composantes du moment électrique de l'unité de volume et les grandeurs de déformation :

(7) 
$$p_1 = \varepsilon_{11}x_x + \varepsilon_{12}y_y + \varepsilon_{13}z_z + \varepsilon_{14}y_z + \varepsilon_{15}z_x + \varepsilon_{16}x_y ;$$

$$p_2 = \varepsilon_{21}x_x + \varepsilon_{22}y_y + \varepsilon_{23}z_z + \varepsilon_{24}y_z + \varepsilon_{25}z_x + \varepsilon_{26}x_y ;$$

$$p_3 = \varepsilon_{31}x_x + \varepsilon_{32}y_y + \varepsilon_{33}z_z + \varepsilon_{34}y_z + \varepsilon_{35}z_z + \varepsilon_{36}x_y .$$

Nous appellerons les coefficients a de ces formules les constantes piézoélectriques.

Leurs valeurs dépendent de la nature individuelle du cristal considéré et de la position du système de coordonnées à l'intérieur du cristal. Pour tous les cristaux qui possèdent un système de symétrie quelconque le nombre des constantes se réduit DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ 2

lorsque l'on choisit la position du système de coordonnées de façon à ce qu'il corresponde aux propriétés symétriques du cristal.

Les formules 7 que nous venons d'exposer dans ce qui précède sont peu faciles à appliquer en pratique, car ce ne sont pas les déformations mais les pressions qui sont données directement lors des observations. Mais, entre les composantes des pressions et celles des déformations existent les relations connues de la théorie de l'élasticité:

(8) 
$$-X_x = c_{11}x_x + c_{12}y_y + c_{13}z_z + c_{14}y_z + c_{15}z_x + c_{16}x_y,$$

ou si nous solutionnons ces équations suivant les paramètres des déformations:

$$(9) \quad -x_x = s_{11}X_x + s_{12}Y_y + s_{13}Z_z + s_{14}Y_z + s_{15}Z_x + s_{16}X_y.$$

Les coefficients c de ces formules sont les constantes élastiques, les coefficients s les modules élastiques.

On peut se servir du dernier système de formules pour remplacer dans les équations fondamentales de la piézoélectricité les paramètres des déformations par les composantes de la pression. On obtient alors le système de formules suivant :

$$\begin{array}{l} -p_1 = \delta_{11} X_x + \delta_{12} Y_y + \delta_{13} Z_z + \delta_{14} Y_z + \delta_{15} Z_x + \delta_{16} X_y; \\ (10) -p_2 = \delta_{21} X_x + \delta_{22} Y_y + \delta_{23} Z_z + \delta_{24} Y_z + \delta_{25} Z_x + \delta_{26} X_y; \\ -p_3 = \delta_{31} X_x + \delta_{32} Y_y + \delta_{33} Z_z + \delta_{34} Y_z + \delta_{35} Z_x + \delta_{36} X_y. \end{array}$$

Nous désignons dans ces formules les grandeurs  $\hat{c}_{ih}$  comme modules piézoélectriques, qui se composent, comme on le voit facilement des produits des constantes piézoélectriques et des modules élastiques d'après le schéma :

(11) 
$$\delta_{ih} = \sum_{k} \varepsilon_{ik} s_{hk},$$

où il faut remplacer successivement k par les valeurs de 1 à 6. Si l'on connaît par l'expérience les modules piézoélectriques, on peut calculer les constantes piézoélectriques de moyen de l'équation :

$$\varepsilon_{ih} = \sum_{h} \delta_{ik} c_{hk} ,$$

224 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

dans laquelle il faut de nouveau remplacer k, par 1, 2, 3 ... 5, 6.

Il est facile de comprendre que les systèmes de valeurs relatifs à la piézoélectricité se simplifient tout à fait de la même manière que les constantes piézoélectriques lorsque l'on fait concorder la position du système de coordonnées avec les rapports de symétrie du cristal.

## 5. Les modules piézoélectriques et les constantes piézoélectriques de la tourmaline

Considérons les conditions particulières de la tourmaline pour

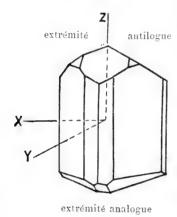


Fig. 1

suivantes:

avoir un exemple de l'application des formules développées plus haut 1. Il faut diviser dans ce cas le système de coordonnées de telle sorte que l'axe des z coïncide avec l'axe principal allant du pôle analogue au pôle antilogue. Plaçons l'axe des y dans l'un des trois plans de symétrie qui passent par l'axe des z. L'axe des x sera alors parallèle à l'un des côtés de la colonne régulière à trois faces qui est bien développée dans la plupart des cristaux (fig. 1).

La tourmaline appartient au groupe du système hexagonal. Par conséquent on aura pour les moments piézoélectriques qui y sont développés les formules

(13) 
$$-p_{1} = \delta_{15}Z_{x} - 2\delta_{22}X_{y}; -p_{2} = -\delta_{22}(X_{x} - Y_{y}) + \delta_{15}Y_{z}; -p_{3} = \delta_{31}(X_{x} + Y_{y}) + \delta_{33}Z_{z}.$$

Ces formules contiennent 4 modules piézoélectriques. Pour déterminer d'abord  $\hat{c}_{ss}$ , découpons dans la tourmaline un prisme rectangulaire dont les arrêtes sont parallèles aux axes x, y, z. Soient  $q_1 q_2 q_3$ , les surfaces perpendiculaires aux axes.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Riecke et Voigt, Ann. de Phys. et Chim. Vol. 45, p. 523.

DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ 225 Une pression  $z_z$  sur la surface  $q_3$  développe dans l'unité de volume le moment :

$$-p_3=\delta_{33}z_z.$$

La charge totale des surfaces limite sera donc :

$$-q_3p_3=\delta_{33}q_3z_z.$$

Mais  $q_3$ .  $z_z$  n'est autre chose que la force de pression totale qui agit sur la surface terminale. D'accord avec les expériences, nous trouvons par conséquent que la charge électrique totale des surfaces terminales ne dépend que de la pression totale et pas de la section ou de la longueur du prisme. Le module  $\mathfrak{d}_{zz}$  s'obtient en divisant la charge totale par la pression totale.

D'une manière analogue, les mesures des moments électriques  $p_2$  et  $p_3$  qui sont déterminés sur les surfaces  $q_2$  ou  $q_3$  du prisme par une pression normale servent à déterminer les modules  $\delta_{n_2}$  et  $\delta_{n_3}$ .

La détermination du module  $\delta_{15}$  est un peu plus difficile. Nous nous servons pour cela de prismes rectangulaires qui sont découpés de telle sorte dans le cristal que l'une de leurs faces latérales soit perpendiculaire à l'axe des x du système de coordonnées que nous avons précédemment considéré. Les deux autres faces latérales sont alors parallèles à l'axe des x. Nous obtiendrons leurs normales en faisant tourner le système de coordonnées autour de l'axe des x, de telle sorte que les axes des y et z prennent les nouvelles positions y' et z'. Supposons d'abord que l'axe z' se trouve dans l'angle formé par les axes y et z. Soient  $\beta_3$  et  $\gamma_3$  leurs cosinus directeurs par rapport aux axes y et z. Soient  $\beta_2$  et  $\gamma_2$  les cosinus directeurs de y'. Supposons maintenant qu'une pression normale P agisse sur la face latérale du prisme normale à l'axe z'. Il résulte des lois de la théorie de l'élasticité que les composantes de la pression selon les axes x, y, z auront les valeurs :

$$X_x = 0 ; Y_y = P \beta_3^2 ; Z_z = P_{\gamma 3}^2 ; Y_z = P \beta_3 \gamma_3 ; Z_x = 0 ; X_y = 0 .$$

En substituant ces valeurs dans les formules des moments piézoélectriques on aura :

$$\begin{array}{l} p_{\scriptscriptstyle 1} = 0 \ ; \\ - \ p_{\scriptscriptstyle 2} := \delta_{\scriptscriptstyle 22} P \beta_{\scriptscriptstyle 3}{}^{\scriptscriptstyle 2} + \delta_{\scriptscriptstyle 15} P \beta_{\scriptscriptstyle 3 \, \gamma_{\scriptscriptstyle 3}} \ ; \\ - \ p_{\scriptscriptstyle 3} = \delta_{\scriptscriptstyle 31} P \beta_{\scriptscriptstyle 3}{}^{\scriptscriptstyle 2} + \delta_{\scriptscriptstyle 33} P_{\scriptstyle \gamma_{\scriptscriptstyle 3}}{}^{\scriptscriptstyle 2} \ . \end{array}$$

Nous en tirons les composantes du moment électrique total dans les directions z' et y'. Si nous désignons ces moments respectivement par p(z') et p(y') nous aurons :

$$\begin{array}{lll} -\ p(z') &= -\ p_2\beta_3 - p_3\gamma_3 \\ &= \mathrm{P}\beta_3^2(\delta_{22}\beta_3 + \delta_{15}\gamma_3) + \mathrm{P}\gamma_3(\delta_{31}\beta_3^2 + \delta_{33}\gamma_3^2 ; \\ -\ p(y') &= -\ p_2\beta_2 - p_3\gamma_2 \\ &= \mathrm{P}\beta_3\beta_2(\delta_{22}\beta_3 + \delta_{15}\gamma_3) + \mathrm{P}\gamma_2(\delta_{31}\beta_3^2 - \delta_{33}\gamma_3^2). \end{array}$$

Mais on a:

$$\beta_2 = \gamma_3$$
 et  $\gamma_2 - \beta_3$ ;

nous pouvons donc écrire :

$$- p(y') = P \beta_3 \gamma_3 (\delta_{22} \beta_3 + \delta_{15} \gamma_3) - P \beta_3 (\delta_{31} \beta_3^2 + \delta_{33} \gamma_3^2).$$

Supposons maintenant que l'on fasse tourner le système de coordonnées x, y, z autour de l'axe de x de telle sorte que l'axe y'' se trouve dans l'angle formé par les branches positives de l'axe de y et de l'axe de z et que l'axe z'' forme du côté opposé un angle égal à celui formé par l'axe z'. Le cosinus directeur  $\gamma_3$  a alors la même valeur qu'auparavant, tandis que  $\beta_3$  devient  $\beta_3$ . On a en conséquence les formules :

$$\begin{split} &-p(z'') := - \ \mathrm{P}\beta^{2}{}_{3} \left(\delta_{22}\beta_{3} \, - \, \delta_{15}\gamma_{3}\right) \, + \, \mathrm{P}\beta_{3} \left(\delta_{31}\beta^{2}{}_{3} \, + \, \delta_{33}\gamma_{3}^{2}\right) \, . \\ &-p\left(y''\right) = \ \mathrm{P}\beta_{3}\gamma_{3} \left(\delta_{22}\beta_{3} \, - \, \delta_{10}\gamma_{3}\right) \, + \, \mathrm{P}\beta_{3} \left(\delta_{31}\beta_{3}^{2} \, + \, \delta_{33}\gamma_{3}^{2}\right) \, . \end{split}$$

Considérons encore le cas particulier pour lequel l'axe de z' partage en deux parties égales l'angle entre y et z, on a alors :

$$\beta_3=\gamma_3=\frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Il en résulte :

$$\begin{split} &-p(z') = \frac{P}{2\sqrt{2}} \quad (\delta_{22} + \delta_{15} + \delta_{31} + \delta_{33}) \;, \\ &-p(y') = \frac{P}{2\sqrt{2}} \quad (\delta_{22} + \delta_{15} - \delta_{31} - \delta_{33}) \;, \\ &-p(z'') = \frac{P}{2\sqrt{2}} \left( -\delta_{22} + \delta_{15} + \delta_{31} + \delta_{33} \right) , \\ &-p(y'') = \frac{P}{2\sqrt{2}} \quad (\delta_{22} - \delta_{15} + \delta_{31} + \delta_{33}) \;, \end{split}$$

DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ 227 On voit qu'en combinant ces équations, on peut en tirer la valeur de  $\delta_{15}$ .

### Valeurs numériques

Avant de donner la valeur des constantes propres de la tourmaline, nous devons faire quelques calculs préparatoires.

Lorsqu'on presse la tourmaline dans la direction de l'axe principal, l'extrémité antilogue se charge d'électricité positive. A une valeur positive de  $z_z$  correspond par conséquent une valeur positive de  $p_s$ . Il est préférable, si l'on tient compte de ce qui précède, d'écrire les équations piézoélectriques de la tourmaline comme suit :

Si l'on mesure la pression en dynes par cm<sup>2</sup> et la charge électrique en unités électrostatiques, on aura les valeurs suivantes pour les modules piézoélectriques :

$$\begin{array}{lll} \delta_{22} = -0.69 \times 10^{-8} \; ; \; \delta_{15} = 11.04 \times 10^{-8} \; ; \\ \delta_{31} = 0.74 \times 10^{-8} \; ; \; \delta_{33} = 5.78 \times 10^{-8} \; . \end{array}$$

On peut déterminer les constantes piézoélectriques à partir des modules piézoélectriques au moyen de la formule (12):

(16) 
$$\begin{array}{cccc} \varepsilon_{22} &= \delta_{22}(c_{11} - c_{12}) - \delta_{15}c_{14} \; , \\ \varepsilon_{15} &= \delta_{15} \; c_{44} - 2\delta_{22}c_{14} \\ \varepsilon_{31} &= \delta_{31}(c_{11} - c_{12}) + \delta_{33}c_{31} \\ \varepsilon_{33} &= 2\delta_{31}c_{31} + \delta_{33}c_{33} \; . \end{array}$$

 $c_{nm}$  désigne les constantes d'élasticité de la tourmaline. En valeur absolue, c'est-à-dire lorsque la pression est mesurée en dynes par cm<sup>2</sup>, ces constantes ont les valeurs :

(17) 
$$c_{11} = 270 \times 10^{10}$$
,  $c_{33} = 161 \times 10^{10}$ ,  $c_{44} = 67 \times 10^{10}$   
 $c_{12} = 69 \times 10^{10}$ ,  $c_{13} = 8.8 \times 10^{10}$ ,  $c_{14} = 7.8 \times 10^{10}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Riecke, Ann. de Phys. et Chem. Vol. 49, 1893, p. 421.

228 de la pyroélectricité et de la piézoélectricité

On en tire les valeurs des constantes piézoélectriques :

(18) 
$$\begin{aligned} \varepsilon_{22} &= -0.52 \times 10^4 , \ \varepsilon_{15} &= +7.40 \times 10^4 \\ \varepsilon_{31} &= +3.09 \times 10^4 , \ \varepsilon_{33} &= +9.60 \times 10^4 \end{aligned}$$

### 6. Exposé géométrique des propriétés piézoélectriques d'un cristal.

Les surfaces du moment total exercé par une pression normale .— Fixons une direction déterminée de la pression à l'intérieur du cristal, soit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  les cosinus directeurs par rapport à l'axe des coordonnées. Supposons que dans tout l'intérieur du cristal règne la pression P dans les directions  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . On a alors d'après les lois de la théorie de l'élasticité les valeurs suivantes pour les composantes de la pression dans la direction des axes des coordonnées :

(19) 
$$X_x = P\alpha^2, Y_y = P\beta^2, Z_z = P\gamma^2$$

$$Y_z = P\beta\gamma, Z_x = P\gamma\alpha, X_y = P\alpha\beta.$$

Si nous substituons ces valeurs dans les équations fondamentales de la piézoélectricité nous aurons :

$$-\frac{p_{1}}{P} = \delta_{11}\alpha^{2} + \delta_{12}\beta^{2} + \delta_{13}\gamma^{2} + \delta_{14}\beta\gamma + \delta_{15}\gamma\alpha + \delta_{16}\alpha\beta;$$

$$(20) -\frac{p_{2}}{P} = \delta_{21}\alpha^{2} + \delta_{22}\beta^{2} + \delta_{23}\gamma^{2} + \delta_{24}\beta\gamma + \delta_{25}\gamma\alpha + \delta_{26}\alpha\beta$$

$$-\frac{p_{3}}{P} = \delta_{31}\alpha^{2} + \delta_{32}\beta^{2} + \delta_{33}\gamma^{2} + \delta_{34}\beta\gamma + \delta_{35}\gamma\alpha + \delta_{39}\alpha\beta.$$

Soit

(21) 
$$-\frac{p_1}{P} = x - \frac{p_2}{P} = y - \frac{p_3}{P} = z.$$

Si nous portons les grandeurs x, y, z sur les axes du système de coordonnées, elles déterminent un point dans l'espace II qui peut représenter le moment résultant de l'unité de volume.

Si l'on donne à la direction P toutes les directions possibles dans l'espace, il correspondra à chacune des directions de la pression donnée par un système déterminé  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$  un point II. L'ensemble de ces points décrit une surface que nous désignerons dans ce qui suit comme surface piézoélectrique. Etudions cette surface de plus près pour le cas de la tourmaline, pour lequel nous avons :

$$x = \frac{p_1}{P} = \delta_{15}\gamma\alpha - 2\delta_{22}\alpha\beta;$$

$$y = \frac{p_2}{P} = -\delta_{22}(\alpha^2 - \beta^2) + \delta_{15}\beta\gamma$$

$$z = \frac{p_3}{P} = \delta_{31}(\alpha^2 + \beta^2) + \delta_{33}\gamma_2 = \delta_{31} + (\delta_{33} - \delta_{31})\gamma^2$$

Il semble avantageux d'introduire des coordonnées polaires en place des coordonnées rectangulaires

(23) 
$$\alpha = \sin \Theta \cos \Psi$$
.  $\beta = \sin \Theta \sin \Psi$ ,  $\gamma = \cos \Theta$ .

et

(23') 
$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$
;  $y = r \sin \theta \sin \varphi$ ,  $z = r \cos \theta$ .

Posons de plus:

$$(24) r \sin \theta = s.$$

Les équations piézoélectriques deviennent alors :

(25) 
$$x = s \cos \varphi = \delta_{15} \sin \Theta \cos \Theta \cos \Psi - \delta_{22} \sin^2 \Theta \sin 2\Psi.$$

$$y = s \sin \varphi = \delta_{22} \sin^2 \Theta \cos 2\Psi + \delta_{15} \sin \Theta \cos \Theta \sin \Psi.$$

$$z = r \cos \theta = \delta_{31} + (\delta_{23} - \delta_{31}) \cos^2 \Theta.$$

Il est important de remarquer que la valeur numérique de  $\delta_{22}$  est négative de telle sorte que —  $\delta_{22}$  désigne en réalité une grandeur positive. Introduisons en conséquence en place du module piézoelectrique  $\delta$  d'autres constantes :

(26) 
$$\delta_{15} = R_1, -\delta_{22} = Q, \delta_{31} = S, \delta_{33} - \delta_{31} = T.$$

Nos équations deviennent alors :

$$x = s \cos \varphi = Q \sin^2 \Theta \sin^2 \Psi + R \sin \Theta \cos \Theta \cos \Psi$$

$$y = s \sin \varphi = Q \sin^2 \Theta \cos^2 \Psi + R \sin \Theta \cos \Theta \sin \Psi$$

$$z = r \cos \theta = S + T \cos^2 \Theta$$

Au point central O du système de coordonnées x, y, z, situé à l'intérieur de la tourmaline, tirons une direction de pression quelconque, et portons-y une distance OP numériquement égale à la pression; le point P décrit alors la surface d'une sphère, si nous donnons à la pression toutes les directions possibles dans l'espace. Les deux angles  $\Theta$  et  $\Psi$  déterminent sur la surface de la sphère un point P et avec lui une direction de pression déterminée OP. A cette direction de pression corres-

230 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

pond un moment piézoélectrique total déterminé. Sa direction est donnée par les angles  $\Theta$  et  $\Psi$ , sa grandeur par le rayon vecteur de la surface piézoélectrique situé dans cette direction.

Une première relation importante entre la surface sphérique de la pression et la surface piézoélectrique est la suivante : si l'angle () reste constant, le point P décrit sur la surface de la sphère un cercle parallèle. Mais dans ces mêmes conditions, z est aussi constant, c'est-à-dire qu'à ce cercle parallèle correspond une courbe plane de la surface piézoélectrique à la distance

du plan xy. Si, pour fixer les idées, nous nous représentons que le plan xy est horizontal nous aurons des plans horizontaux de la surface piézoélectrique qui correspondent aux cercles parallèles horizontaux de la sphère de pression. Etudions de plus près la forme de ces plans.

Posons pour abréger :

$$Q \sin^2 \Theta = Q'$$

$$R \sin \Theta \cos \Theta = R'$$

On aura alors:

(29) 
$$\begin{aligned} x &= Q' \sin 2 \varPsi + R' \cos \varPsi \\ y &= Q' \cos 2 \varPsi + R' \sin \varPsi \end{aligned}$$

Pour un () donné, Q' et R' sont constants.

De ces équations on tire d'abord la loi:

Lorsque la direction de la pression coïncide avec l'un des plans de symétrie du cristal, il en est de même de la direction du moment piézoélectrique.

Si la direction du moment piézoélectrique coı̈ncide en particulier avec l'un des plans de symétrie nous pouvons écrire  $\phi=\frac{\pi}{6}$ ; on tire alors des équations

$$\begin{split} s\cos\frac{\pi}{6} &= \mathrm{Q'}\sin2\mathcal{V} + \mathrm{R'}\cos\mathcal{V} \\ s\sin\frac{\pi}{6} &= \mathrm{Q'}\cos2\mathcal{V} + \mathrm{R'}\sin\mathcal{V} \\ &= \mathrm{Q'}\cos(2\mathcal{V} + \frac{\pi}{6}) = -\mathrm{R'}\sin\left(\mathcal{V} - \frac{\pi}{6}\right). \end{split}$$

DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ 231

Cette équation est satisfaite, en effet, si nous posons  $\Psi=\frac{\pi}{6}$  , et la loi en question est démontrée.

Pour s on a l'équation :

$$s^2 = Q'^2 + R'^2 + 2Q'R' \sin 3\Psi$$
.

Donc pour  $\Psi = \frac{\pi}{6}$ 

$$(30) s = Q' + R'$$

Pour construire le plan que nous considérons, faisons passer par le point O' avec les coordonnées

$$z = S + T \cos^2 \Theta$$

un plan x' y' parallèle à x y. De O' tirons dans ce plan une droite O' B' formant l'angle  $\varphi = \frac{\pi}{6}$  avec l'axe des x'. Portons sur cette droite la grandeur Q' + R' et nous aurons déterminé un point du plan intersecteur. Mais l'on voit que le plan intersecteur peut encore posséder un point double sur la droite O' B'. L'équation

$$\mathrm{Q'}\cos\left(2\varPsi+\frac{\pi}{6}\right) = -\;\mathrm{R'}\sin\left(\varPsi-\frac{\pi}{6}\right)$$

a encore deux autres racines qui sont données par :

$$\Psi = \frac{\pi}{6} \pm \operatorname{arc} \cdot \cos \frac{R'}{2Q'}$$

Si l'on a Q' < R' 2 les angles correspondant à cette équation sont imaginaires. Il n'existe dans ce cas aucune autre direction de la pression pour laquelle le moment électrique tombe dans le plan de symétrie. Si Q' = R'/2, les deux autres racines de l'équation sont aussi égales à  $\frac{\pi}{6}$ . Mais lorsque l'on a Q' >  $\frac{R'}{2}$  il existe encore deux directions de pression inclinées d'une quantité égale par rapport au plan de symétrie pour lesquelles le moment piézoélectrique coı̈ncide avec l'axe de symétrie. Le plan intersecteur possède encore dans ce cas un point double sur le rayon O' B'.

Pour son rayon vecteur  $s_d$  on aura l'équation :

$$\begin{split} s_{d^2} &= \, {\rm R'^2} \, + \, {\rm Q'^2} \, + \, 2 {\rm R'Q'} \, \sin \left( \! rac{\pi}{2} \pm \, 3 \, \, {
m arc} \, \cos rac{{
m R'}}{2 {
m Q'}} \! 
ight) \ &= \, {
m R'^2} \, + \, {
m Q'^2} \, + \, ({
m R'^2} - \, 3 {
m Q'^2}) \, rac{{
m R'^2}}{{
m Q'^2}} \end{split}$$

Si l'on remplace R' et Q' par leurs valeurs on aura

$$s_d Q = R^2 \cos^2 \Theta - Q^2 \sin^2 \Theta,$$

une équation au moyen de laquelle on détermine le rayon vecteur du point double comme fonction de l'angle  $\Theta$ .

On arrive à une propriété très remarquable de la surface piézoélectrique lorsque l'on introduit dans cette équation à la place de  $\Theta$  la coordonnée z du plan intersecteur considéré. On trouve alors :

(32) 
$$TQ(s_d + Q) = (R^2 + Q^2)(z - S)$$
, c. à. d.:

Les points doubles des plans intersecteurs qui se suivent à différentes hauteurs sont situés sur une droite dans le plan de symétrie.

Les propriétés décrites dans ce qui précède se retrouvent dans les deux plans de symétrie du cristal qui sont déterminés par les angles  $\varphi = \frac{5}{6}\pi$ ;  $\varphi = \frac{9}{6}\pi$ . On trouve alors qu'il y a trois lignes droites qui se coupent entre elles, qui ont la même inclinaison par rapport à l'axe de z et qui sont situées dans des plans qui forment entre eux des angles de  $120^\circ$ .

La forme complète des plans intersecteurs de la surface piézoélectrique trouve son expression la plus simple dans la loi suivante:

Les plans intersecteurs horizontaux de la surface piézoélectrique sont des hypocycloïdes.

On s'en rend facilement compte lorsqu'on donne aux équations des plans intersecteurs la forme :

(33) 
$$x = R' \cos \Psi + Q' \cos \left(\frac{\pi}{2} - 2\Psi\right),$$
$$y = R \sin \Psi + Q' \sin \left(\frac{\pi}{2} - 2\Psi\right).$$

Il s'en suit d'abord que l'on peut obtenir le point ainsi déterminé par l'addition de deux vecteurs R' et Q', dont l'un forme l'angle  $\Psi$  avec l'axe des x et l'autre l'angle 2  $\Psi$  avec l'axe des y. Si par conséquent le vecteur R' se déplace dans le plan xyde telle sorte que l'angle 4' croît, le vecteur Q' se déplace dans la direction contraire d'une quantité double. Un déplacement de ce genre peut être engendré par le dispositif suivant :

Construisons d'abord un cercle fixe de rayon  $\frac{3}{2}$  R', puis un second cercle mobile de rayon 1, R' qui touche l'intérieur du premier cercle. Faisons rouler le second cercle sur le premier : après trois tours complets, il reviendra à sa position première. Son point central va décrire un cercle de rayon R', et chaque point du cercle mobile décrit avec lui une hypocycloïde, qui suivant les circonstances peut être ordinaire, allongée ou raccourcie si le rayon du cercle fixe dont la direction va vers le point central du cercle mobile tourne d'un angle 4, chaque rayon du cercle mobile tournera en sens contraire de l'angle 2 4. La condition demandée est donc réalisée par notre dispo-

sitif. Pour  $\Theta = 0$ , x et y sont égaux à 0; l'hypocycloïde se retire vers le zénith de la surface piézoélectrique. Sa distance du plan des x-y est égale à S + T. Si l'angle  $\Theta$  est infiniment petit, R' deviendra infiniment petit pour les termes du premier degré, et Q' pour ceux du second degré. Il s'en suit que pour



Fig. 2

de petits angles  $\Theta$  les hypocycloïdes ne diffèrent que peu de cercles dont le rayon est égal à R O.

Si l'on a  $Q'<\frac{R'}{2}$  , on a des hypocycloïdes raccourcies (fig. 2 et 3). Si  $Q' = \frac{R'}{2}$ , c'est-à-dire si  $tg \Theta = R/2$  Q, la cycloïde devient une cycloïde ordinaire avec trois points (fig. 7). Sa distance du plan des xy est donnée par

$$S\,+\,4T\,\frac{Q^2}{R^2+4Q^2}$$

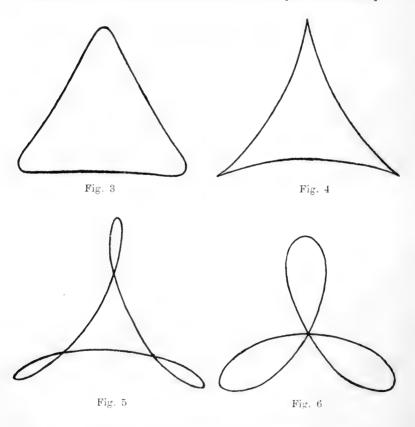
Si l'on a Q' > R' 2 on a des hypocycloïdes allongées, pour lesquelles à la place des points, on a des nœuds avec des points

234 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

doubles (fig. 5). Pour Q'=R',  $ty \Theta=RQ$ , les trois points doubles correspondent avec le point central du cercle fixe (fig. 6). La distance entre le plan intersecteur correspondant et le plan des xy est donnée par :

$$T\;\frac{Q^2}{R^2\,+\,Q^2}$$

Si l'on a Q' > R',  $Q \sin \Theta > R \cos \Theta$ , les valeurs  $s_d$  deviennent négatives, et les sommets des nœuds et des points doubles qui



leur correspondent sont situés du côté opposé de l'axe des z (fig. 7). Pour  $\Theta=\pi'2$ , c'est-à-dire pour la dernière direction de pression possible on a R'=0 et Q'=Q. L'hypocycloïde se transforme en un cercle double de rayon Q que nous pouvons

désigner comme cercle fondamental de la surface. Le plan de ce cercle est distant de S du plan  $x \cdot y$ . Les trois droites situées sur la surface piézoélectrique aboutissent d'un côté sur les points de l'hypocycloïde ordinaire et de l'autre sur la périphérie du cercle fondamental.

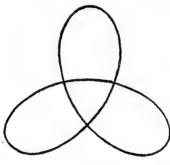


Fig. 7

Equation de l'hypocycloïde dans le système de coordonnées rectangulaires. On obtient cette équation en éliminant l'angle Ψ des équations :

$$x = R' \cos \Psi + 2Q' \sin \Psi \cos \Psi,$$
  
$$y = R' \sin \Psi + Q'(\cos^2 \Psi - \sin^2 \Psi).$$

On peut appliquer plus commodément les règles ordinaires de l'élimination en introduisant de nouvelles variables :

(34) 
$$\cos \Psi = \frac{\xi}{\zeta} \quad \text{et} \quad \sin \Psi = \frac{\eta}{\zeta}.$$

et

On obtient alors des équations homogènes par rapport à  $\zeta, \xi, \eta$ :

(35) 
$$2Q'\xi\eta + R'\xi\xi - x\xi^2 = 0 Q'\xi^2 - Q'\eta^2 + R'\eta\xi - y\xi^2 = 0 \xi^2 + \eta^2 - \xi^2 = 0$$

Si l'on élimine de ces équations  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  et si l'on remplace Q' et R' par leurs valeurs, l'équation de l'hypocycloïde dans le système rectangulaire deviendra :

(36) 
$$\begin{aligned} & 16Q^2(x^2 + y^2)x^2 + 4QR^2\cos^2\Theta(4y^2 + 9x^2)y \\ & - 8(2Q^2\sin^2\Theta + R^2\cos^2\Theta)(Q^2\sin^2\Theta - R^2\cos^2\Theta)x^2 \\ & + (4Q^2\sin^2\Theta - R^2\cos^2\Theta)^2y^2 + 8\sin^2\Theta(Q^2\sin^2\Theta - R^2\cos^2\Theta)^3 = 0 \end{aligned}$$

236 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

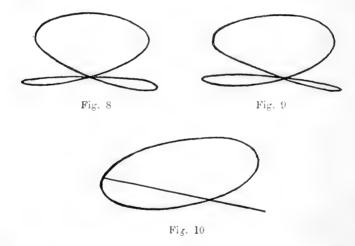
Il s'en suit que les hypocycloïdes sont des courbes du quatrième degré.

On peut enfin introduire à la place de  $\Theta$  la coordonnée z dans l'équation de l'hypocycloïde au moyen de l'équation :

$$\cos^2\Theta = \frac{z - S}{T} .$$

On obtient alors l'équation de la surface piézoélectrique ellemême dans le système de coordonnées rectangulaires. L'équation est du quatrième degré.

L'équation de la surface permet de décrire facilement les équations des plans méridiens passant par l'axe des z. Si l'on pose y=0, on obtient la section de la surface passant par un plan qui est perpendiculaire au plan de symétrie. La fig. 8 représente la courbe symétrique à l'axe des z; la fig. 10 repré-



sente la courbe intersectrice dans un plan de symétrie. Elle se compose d'une ellipse et d'une droite à considérer comme double; la droite précisément sur laquelle sont situés les points doubles de l'hypocycloïde allongée. La fig. 9 représente une forme de transition du plan méridien.

Enfin il est encore intéressant de considérer les courbes que décrit le point terminal du rayon vecteur sur la surface piézo-électrique, lorsque 4' est constant et lorsque le rayon de la

DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ 237

surface de pression a tour à tour tous les angles possibles  $\Theta$  de 0 jusqu'à  $\pi$  dans le plan méridien correspondant. On trouve les projections de ces courbes sur le plan des coordonnées lorsque l'on élimine l'angle  $\Theta$  tour à tour de deux équations fondamentales. On trouve alors que les courbes sont des ellipses. Si le rayon vecteur de la surface de pression est situé dans un plan de symétrie, il en sera de même pour l'ellipse correspondante, qui est alors représentée par la fig. 10. Si le rayon vecteur de la surface de pression est situé dans le plan des xz, si par conséquent  $\Psi=0$ , l'ellipse correspondante de la surface piézoélectrique sera située perpendiculairement à l'axe des yz; sa projection sur l'axe des xy est donnée par :

$$Q^2x^2 + R^2y^2 = R^2Qy,$$

et celle de son plan par:

$$Ty + Qz = Q(S + T)$$
.

L'ellipse passe par le zénith de la surface piézoélectrique et touche le cercle fondamental à son intersection avec l'axe des y. Le diamètre horizontal de l'ellipse est égal à R, le diamètre situé dans le plan des y z égal à :

$$\sqrt{Q^2 + T^2}$$
 .

On peut se faire une idée de la surface piézoélectrique de la manière suivante : les trois droites situées sur la surface forment comme les axes d'un système de coordonnées rectangulaires des espaces tétraëdriques qui coïncident au point d'intersection des droites, soit au point triple de la surface. Ces espaces sont remplis tour à tour par des parties de la surface piézoélectrique, de telle sorte qu'à côté d'un espace plein il se trouve toujours un espace vide. Dans les quatres espaces vides, la surface présente des enfoncements à trois arêtes, en forme d'entonnoir, dont les pointes se trouvent sur le point triple de la surface. A chaque espace rempli par la surface correspond un enfoncement situé dans l'espace zénithal.

Les valeurs numériques des constantes employées dans ce qui précède sont :

$$\begin{split} \mathrm{Q} &= 0.69 \times 10^{-8} \ , \ \mathrm{R} = 11.04 \times 10^{-8} \\ \mathrm{S} &= 0.74 \times 10^{-8} \ , \ \mathrm{T} = \ 5.04 \times 10^{-8} \, . \end{split}$$

Les mesures horizontales de la surface piézoélectriques sont déterminées par les constantes R et Q, les verticales par S et T. Le diamètre 2 Q du cercle fondamental est très petit comme on le voit, de même que sa hauteur au-dessus de l'axe des x y. Il en est de même pour la hauteur du point triple, qui est déterminé par l'intersection des trois droites situées sur la surface. Dans les plans méridiens de la surface, tels qu'ils sont représentés sur les fig. S, S, S, S0 la valeur de S0 est beaucoup trop grande par rapport à S1 et S2. En réalité les parties de la courbe situées en dessous du point triple seraient réduites à un espace très faible.

La surface du moment total dans le système régulier

Pour les moments piézoélectriques on a les formules :

(37) 
$$-\frac{p_1}{P\delta_{14}} = x = \beta \gamma \; ; \; -\frac{p^2}{P\delta_{14}} = y = \gamma \alpha \; ; \; -\frac{p_3}{P\delta_{14}} = z = \alpha \beta \; .$$

En éliminant  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  on a l'équation de la surface piézoélectrique sous la forme :

$$(33) y^2 z^2 + z^2 x^2 + x^2 y^2 = xyz.$$

La surface ainsi figurée est une surface dite surface régulière de Steiner.

Bidlingmaier <sup>1</sup> a montré que toutes les surfaces piézoélectriques peuvent être déduites de la surface régulière de Steiner par une transformation affine.

L'équation de la surface piézoélectrique contient indépendamment les uns des autres tous les modules piézoélectriques d'un cristal; mais elle ne donne aucune indication sur le rapport qu'il y a entre la direction de la pression et celle du moment total auquel elle donne lieu. Mais l'on peut facilement mettre ce rapport en évidence en dessinant sur les surfaces piézoélectriques les courbes elliptiques et hypocycloïdes, qui correspondent à un système déterminé de cercles méridians et parallèles de la surface de pression.

(A suivre)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bidlingmaier, dissertation Göttingen 1900.

# THÉORIE MATHÉMATIQUE

DE

# L'ÉCHELLE MUSICALE

PAR

### Alph. VAUCHER

(Avec la planche V)

(Suite)1

§ 7. — Changement de variable, relation fondamentale de trois intervalles quelconques

Les intervalles de l'échelle musicale exprimés jusqu'ici au moyen de ceux de secondes majeure x et mineure y, sous la forme x<sup>a</sup> y<sup>b</sup>, peuvent évidemment l'être aussi en fonction d'autres intervalles indépendants, parmi lesquels un choix doit cependant être fait si l'on veut que tous les intervalles le soient encore, en fonction de deux des leurs, sous une forme algébrique rationnelle.

Remarquons tout d'abord que le principe d'égalité des six quintes fondamentales, joint à la définition de l'octave

$$\frac{\mathfrak{u}t_1}{\mathfrak{u}t_0}=\,z_0$$

forme un système de 7 équations à 7 inconnues, au moyen duquel toutes les notes naturelles pourront être exprimées par

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Voir Archives, août 1913, t. XXXVI, p. 139.

une série de rapports rationnels de quintes z (la quinte sera dorénavant indiquée par le symbole z sans indice) à octave  $z_{\rm o}$ ; ainsi on trouvera

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{z}^2}{\mathbf{z}_0}$$

de même

$$y = \frac{z_0^3}{z^5}$$

etc.; par suite la seconde chromatique sera

$$\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{y}} = \frac{\mathbf{z}^7}{\mathbf{z_0}^4}$$

et l'on pourra ainsi déterminer l'expression de tous les intervalles et de toutes les notes en expressions rationelles de quintes et octaves, telles qu'on les trouvera sous colonne (5) du tableau annexé n° II. Celle du *comma* deviendra

$$c = \frac{z^{12}}{z_0^7}$$

c'est-à-dire qu'il est l'intervalle dont 12 quintes diffèrent de 7 octaves, ou plus spécialement

$$\mathbf{c} = \frac{\mathbf{z}^{12}}{2^7}$$

en partant de l'octave harmonique  $z_{\scriptscriptstyle 0}=2$  et particulièrement les valeurs du comma précitées

$$c = \ \frac{3^{12}}{2^{10}} = 1{,}01364 \ \ si \ \ z = \frac{3}{2} \ \ et \ \ c = 1 \ \ si \ \ z = 2^{7/11} = 1{,}4983$$

dont l'une correspond à l'échelle de Pythagore, calculée sous colonnes (7) et (7 bis) du tableau annexé n° III (Pl. V) et l'autre, celle uniformément tempérée, sous colonne (8). Mais il est intéressant d'envisager d'une manière plus générale ce changement de variable, qui conduit à des résultats coïncidant rigoureusement avec certaines règles de théorie et pratique musicales, vérifiant ainsi que les relations à la base de notre étude ne sont point contraires au sens musical:

Considérons à cet effet trois intervalles quelconques  $z_1,\,z_2,\,z_3,$  définis chacun par les nombres a et b positifs ou négatifs de

Théorie mathématique de l'échelle musicale 241 seconde majeure x et mineure y le composant, c'est-à-dire par les équations :

$$z_1=x^{a_1}y^{b_1}$$
 ,  $z_2=x^{a_2}y^{b_2}$  et  $z_3=x^{a_2}y^{b_3}$ 

En éliminant entre ces 3 équations les variables x et y on obtient la relation fondamentale :

$$(\acute{e}q.~I)~~ z_{1}^{~1}z_{2}^{~7}z_{3}^{~7}=~1$$

dans laquelle  $\lambda_1,\,\lambda_2,\,\lambda_3$  sont des exposants entiers  $\pm$  déterminés par :

$$\left\{egin{array}{l} m{\lambda}_1 = \mathbf{a}_3 \mathbf{b}_2 - \mathbf{a}_2 \mathbf{b}_3 \ m{\lambda}_2 = \mathbf{a}_1 \mathbf{b}_3 - \mathbf{a}_3 \mathbf{b}_1 \ m{\lambda}_3 = \mathbf{a}_2 \mathbf{b}_1 - \mathbf{a}_1 \mathbf{b}_2 \end{array}
ight.$$

ou

(éq. I bis) 
$$z_1 = z_2^{-\frac{\lambda 2}{\lambda 1}} z_3^{-\frac{\lambda 2}{\lambda 1}}$$

et si l'un des intervalles est l'octave, c'est-à-dire si l'on pose  $z_s=z_o$ , conséquemment  $a_s=5$  et  $b_s=2$ , cette équation fondamentale pourra s'écrire :

(éq. II) 
$$z_1 = z_2^{\frac{2a_1 - 5b_1}{2a_2 - 5b_2}} z_0^{\frac{a_2b_1 - a_1b_2}{2a_2 - 5b_2}}$$

équation qui définit la valeur d'un intervalle quelconque  $z_1$  en fonction de celles de l'octave et d'un autre intervalle  $z_2$ , pour autant que  $z_0$  et  $z_2$  soient indépendants.

Dans le langage conventionnel admis plus haut, les deux équations I et II ci-dessus s'énonceront :

L'intervalle formé de  $\lambda_1$  intervalle  $z_1$ ,  $\lambda_2$  intervalle  $z_2$  et  $\lambda_3$  intervalle  $z_3$  est nul, conséquemment :

Deux intervalles quelconques  $z_1$  et  $z_2$ , définis par les nombres  $a_1$ ,  $a_2$  et  $b_1$ ,  $b_2$  de secondes majeures et mineures qui le composent jouissent de la propriété que  $(2a_2 - 5b_2)$  intervalle  $z_1$  diminués de  $(2a_1 - 5b_1)$  intervalle  $z_2$  sont toujours égaux à  $(a_2 b_1 - a_1 b_2)$  intervalles d'octave.

De cette équation générale sous la forme II, on déduit entre autres les suivantes :

 $z_1 = z_0^{\frac{a_1}{5}} \frac{5b_1 - 2a_1}{5}$  (éq. II a), déterminant un intervalle quelconque  $z_1$  en fonction des intervalles d'octave et de seconde mineure y;

 $\mathbf{z}_1 = \mathbf{z}_0^{\frac{\mathbf{b}_1}{2}} \mathbf{x}^{\frac{2\mathbf{a}_1 - 5\mathbf{b}_1}{2}} \quad \text{(éq. II b) $^1$, déterminant un intervalle quelconque $\mathbf{z}_1$ en fonction des intervalles d'octave et de seconde majeure $\mathbf{x}$;}$ 

 $z_1 = z_0^{3b_1 - a_1} z^{2a_1 - 5b_1}$  (éq. II c), déterminant un intervalle quelconque  $z_1$  en fonction des intervalles d'octave et de quinte z;

 $\begin{aligned} \mathbf{z}_1 &= \mathbf{z}_0^{(a_1 - 2b_1)} \mathbf{z}^{5b_1 + 2a_1} \text{ (éq. II d), déterminant un intervalle quelconque} \\ \mathbf{z}_1 \text{ en fonction des intervalles d'octave et de quarte } \mathbf{z}_4; \end{aligned}$ 

 $\begin{array}{l} \mathbf{z_{_{I}}} = \mathbf{z_{_{0}}} \frac{2a_{1} + b_{1}}{12} \frac{2a_{1} - 5b_{1}}{c} & \text{(\'eq. II e), d\'eterminant un intervalle quelconque } \mathbf{z_{_{I}}} \\ \text{en fonction des intervalles d'octave et de comma c} \end{array}$ 

comme indiqué sous colonnes 3 à 7 du tableau annexé  $N^\circ$  1 (Pl. III), où l'on trouvera entre autres que le comma

$$\mathbf{c} = z_0^{-1} \mathbf{x}^6 = z_0^{-7} z^{12} = \mathbf{z}_0^5 z_4^{-12}$$

et que la tierce mineure

$$z_3 - z_0^{\frac{1}{4}} c^{-\frac{1}{4}}, \quad \text{d'où} \quad c = z_0 z_3^{-4}, \quad \text{etc.}$$

relations d'où l'on conclut que le comma peut s'exprimer non seulement comme un intervalle d'une seconde majeure diminué de deux secondes mineures, ou de 12 quintes diminué de 7 octaves, mais tout aussi bien de 5 octaves diminué de 12 quartes, de 6 secondes majeures diminué d'un octave, d'un octave diminué de 4 tierces mineures, etc., tandis qu'il ne pourra pas s'exprimer rationnellement en fonction de l'octave et de la seconde mineure

$$c = z_0^{\frac{1}{5}} y^{-\frac{5}{12}} , \quad \text{etc.}$$

On remarquera que si dans l'équation générale I l'un des intervalles  $z_2$  ou  $z_3$  est puissance rationnelle de l'autre  $z_3$  ou  $z_2$  (autrement dit si

 ${\bf z_2}^{\rm N_2} = {\rm z_3}^{\rm N_3}$ 

¹ Si dans cette équation on pose  $z_1 = la$  quinte z, on  $a: z = z_0^{\frac{5}{2}} x^{\frac{5}{2}}$ , c'est-à-dire que la quinte embrasse la moitié d'un octave augmentée d'un demi-ton exact, conséquemment la quarte embrasse un demi octave diminué de ce demi-ton exact (en particulier pour  $z_0 = 2$  on aura

$$z = \sqrt{2x} \text{ et } z_4 = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{x}} \Big)$$

où  $N_2$  et  $N_3$  sont nombres entiers  $\exists L$ ) le troisième intervalle  $Z_1$  deviendra puissance rationnelle des deux autres, conséquemment tous les intervalles de l'échelle seront puissances rationnelles les uns des autres. Autrement dit : Si deux intervalles indépendants prennent dans un système d'échelle particulier le caractère de coıncidence périodique, ce caractère s'étendra à tous les intervalles de l'échelle, si loin soit-elle développée.

Ainsi si l'on avait la quinte  $z=z_0^{\frac{N}{M}}$  où N et M sont nombres entiers  $\pm$ , un intervalle quelconque deviendra puissance rationnelle de l'octave, de la quinte et tous les autres, et sera exprimé en fonction de M et N, d'après l'équation II c, par :

$${f z}_1 = {f z}_0^{{(3b_1-a_1)}M+(2a_1-5b_1)N\over M}$$
 (éq. II c bis)

ou si l'on a un comma

$$c\,=\,z_0^{\frac{n}{m}}$$

où  $\frac{n}{m}$  est une fraction rationnelle, tous les intervalles, puissances rationnelles les uns des autres, seront exprimés en fonction des nombres entiers  $\pm n$  et m, d'après l'équation II e, par :

$$\mathbf{z}_1 = \mathbf{z}_0 \frac{(2\mathbf{a}_1 + \mathbf{b}_{1/m} + (2\mathbf{a}_1 - 5\mathbf{b}_1)\mathbf{n}}{12\mathbf{m}}$$
 (éq. II e bis)

Toutes les expressions des intervalles correspondant à l'échelle de 25 notes sont indiquées, pour semblables cas, sous colonnes 8 et 9 du tableau n° I,

le comma y devenant  $c=z_0^{\stackrel{n}{m}}=z_0^{\frac{12N-7M}{M}}$ 

la quinte y devenant  $z = z_0^{\frac{7m+n}{12m}} = z_0^{\frac{N}{M}}$ 

la quarte y devenant  $z_4 = z_0^{\frac{5m-n}{12m}} = z_0^{\frac{M-N}{M}}$ 

et ainsi de suite pour la tierce majeure, la tierce mineure et tous les autres intervalles.

Dans de semblables échelles les successions parallèles de deux intervalles quelconques coïncident périodiquement, tandis que dans l'échelle algébrique générale cette coïncidence périodique seront celles groupées plus loin sous la dénomination abrégée de systèmes périodiques, par opposition aux autres « apériodiques ».

Dans ce cas, le plus petit commun dénominateur des rapports d'étendue des divers intervalles, relativement à celui d'octave, est égal au *nombre de notes*, alors limité, de l'échelle ; c'est le nombre M figurant au dénominateur du rapport rationnel irréductible de l'étendue de la quinte ou de la quarte à l'égard de l'octave.

Si l'échelle était définie par  $c=z_0^m$ , le nombre M de notes différentes sera l'expression  $12\,m$  divisée par son plus grand commun diviseur avec celle  $7\,m+n$ , qu'il soit égal ou supérieur à 1. Ainsi si l'on avait  $c=z_0^{1/m}$ , c'est-à-dire n=1 et m=25, soit  $12\,m=300$  et  $7\,m+n=176$ , le commun diviseur est 4, en conséquence le nombre des notes serait

$$M = \frac{300}{4} - 75$$

et l'expression de la quinte deviendrait

$$z=z_0^{\frac{176}{300}}=z_0^{\frac{44}{75}}$$

Ces points s'éclaircissant par la suite, j'en passe ici la démonstration, pour abréger.

Que le système d'échelle soit périodique ou non, l'équation I permet donc de déterminer la valeur de tout intervalle  $z_1$ , d'après celle de deux autres quelconques  $z_2$  et  $z_3$ , toutefois indépendants entre eux, qu'ils le soient ou non à l'égard de  $z_1$ , autrement dit que  $\lambda_3$  ou  $\lambda_2$  soient ou non différents de 0. Par contre si  $\lambda_1$  était nul, c'est-à-dire si  $a_3$   $b_2$  —  $a_2$   $b_3$  = 0, par suite

$$\frac{\mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3} = \frac{\mathbf{b}_2}{\mathbf{b}_3}$$

les intervalles  $z_1$  et  $z_3$  ne seraient pas indépendants entre eux et  $z_1$  resterait indéterminé.

En outre, cette équation I se prête à établir diverses propriétés, dont celles examinées au § suivant :

# § 8. — Décompositions spéciales d'un intervalle, en particulier sous forme rationnelle de deux autres

Au § 5 a été traitée une décomposition spéciale, transformant l'expression algébrique d'une note ou intervalle quelconque en celle de l'orthographe musicale. Nous nous limiterons ici, sur base de l'équation fondamentale I, à la décomposition d'un intervalle en d'autres de deux types.

Tout d'abord, il est évident qu'un intervalle donné  $z_1$  pourra toujours être exprimé au moyen d'un autre quelconque  $z_2$  et d'un troisième  $z_3$ , ce dernier alors défini par  $z_1=z_2^{\pm 1}\,z_3$ , autrement dit défini par  $a_3=a_1\pm a_2$  et  $b_3=b_1\pm b_2$ , ou plus généralement par

$$z_1 = \mathbf{z_2}^{\underbrace{+1}} \mathbf{z_3}^{\underbrace{a_1b_3 - a_3b_1}}_{\underbrace{+(a_1b_3 - a_3b_1)}}$$

l'intervalle  $z_{_3}$  étant à choisir de telle manière que  $\lambda_{_2}=\pm~\lambda_{_1}$  , c'est-à-dire que

$$\frac{a_3}{b_3} = \frac{a_1 \pm a_2}{b_1 \pm b_2}$$

En second lieu, s'il n'est pas possible de décomposer un intervalle  $z_1$  en deux autres quelconques à choix,  $z_2$  et  $z_3$ , sans que le plus souvent les deux exposants rationnels  $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$  et  $\frac{\lambda_3}{\lambda_1}$  de l'équation 1 bis restent fractionnaires, l'on peut se demander comment  $z_2$  et  $z_3$  doivent être choisis de façon à composer d'une manière rationnelle l'intervalle  $z_1$ , quel qu'il soit.

Cela revient à poser  $\lambda_1=\pm 1$ , c'est-à-dire à rechercher dans quelles conditions l'un ou l'autre des deux systèmes d'équations suivants sera satisfait :

$$\begin{cases} \lambda_1' = -1 \\ \lambda_2' = \lambda_2 \\ \lambda_3' = \lambda_3 \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} \lambda_1'' = 1 \\ \lambda_2'' = -\lambda_2 \\ \lambda_3'' = -\lambda_3 \end{cases}$$
 (éq. IV)

c'est-à-dire

 $\left\{ \begin{array}{l} a_2b_3 - \ a_3b_2 = 1 \\ a_1b_3 - \ a_3b_1 = \lambda_2' \ \ \text{ou} \\ a_2b_1 - \ a_1b_2 = \lambda_3' \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} a_3b_2 - a_2b_3 = 1 \\ a_3b_1 - a_1b_3 = \lambda''_2 \\ a_1b_2 - a_2b_1 = \lambda''_3 \end{array} \right.$ 

246

équations auxquelles s'ajoutent les conditions admises que  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ..., soient entiers, positifs ou négatifs.

De ce système d'équations, impossible à satisfaire quel que soit  $z_1$ , si l'on avait simultanément  $a_2$  et  $a_3=0$ , ou simultanément  $b_2$  et  $b_3=0$  (cela reviendrait en effet à vouloir décomposer tout intervalle en un nombre entier de secondes mineures ou en un nombre entier de secondes majeures) il résulte que la décomposition cherchée sera, entre autres, possible dans les cas suivants :

 $1^{\circ}$  Si  $b_{2}=0$  et  $b_{3}=1$  ce qui entraîne la condition  $a_{2}=\pm 1,$  ou si  $a_{2}=0$  et  $a_{3}=1,$  d'où  $b_{2}=\pm 1.$  C'est la décomposition d'un intervalle quelconque  $z_{1}$  en secondes majeures, respectivement mineures d'une part, et en une succession de l'un des intervalles  $x\,y\,,\,x^{2}\,y\,,\,x^{3}\,y\,,\,x^{4}\,y\,,\,x^{5}\,y\,,$  etc., soit tierce mineure, quarte, quinte, etc., respectivement en une succession d'intervalles  $x\,y\,,\,x\,y^{2}\,,\,x\,y^{3}\,,$  etc., soit tierce mineure, quarte diminuée, quinte doublement diminuée (ut sol^bb), d'autre part, par exemple en :

 $a)\ b_i$  quartes et  $({\bf a_i-2b_i})$  secondes majeures, décomposition vérifiée par l'identité :

$$x^a y^b = (x^2 y)^b x^{(a-2b)}$$

b)  $b_i$  quintes et  $(a_i-3b_i)$  secondes majeures, décomposition vérifiée par l'identité :

$$x^a y^b \, = \, (x^3 y)^b x^{(a-3b)}$$

2° Si  $a_2 = 1$  et  $b_2 = -2$ , ce qui correspond à la décomposition de l'intervalle quelconque  $z_1$  en  $(3a_1 + b_1)$  commas et  $(2a_1 + b_1)$  diastèmes ', vérifiée par l'identité :

$$\dots \ x^a y^b \ = \ (xy^{-2})^{(3a+b)} (x^{-1}y^3)^{(2a+b)}$$

3° Si  $b_2=1$  et  $b_3=1$ , simultanément, conséquemment  $a_2=a_3\pm 1$ , ce qui correspond à la décomposition de n'im-

<sup>1</sup> Cette décomposition permet le raccordement de notre étude à celle précitée de M. Prevost, où les expressions de comma et diastème ne désignaient toutefois que leurs valeurs numériques spéciales dans l'échelle de Pythagore. Leur signification peut cependant y être généralisée, la quinte devenant  $z=c^{10}$  d<sup>7</sup>, l'octave  $z_0=c^{17}$  b<sup>12</sup>, mais l'on reconnaîtra que ces expressions algébriques sont autrement moins explicites que celles en fonction des secondes majeure et mineure.

porte quel intervalle  $z_i$  en successions de quartes et quintes, quintes et sixtes, sixtes et septièmes, et notamment en  $(a_i - 2b_i)$  quintes et  $(3b_i - a_i)$  quartes, que vérifie l'identité :

$$x^ay^b = (x^3y)^{(a-2b)}(x^2y)^{(3b-a)}$$

 $4^{\circ}$  Si  $a_3 = 5$  et  $b_2 = 2$ , c'est-à-dire si l'un des intervalles  $z_3$  est l'octave, les deux systèmes d'équations (IV) à satisfaire ci-dessus deviennent :

$$\begin{cases} 2a_2 - 5b_2 = 1 \\ 2a_1 - 5b_1 = \lambda_2' & \text{et} \\ a_2b_1 - a_1b_2 = \lambda_3' \end{cases} \begin{cases} 5b_2 - 2a_2 = 1 \\ 5b_1 - 2a_1 = \lambda_2'' \\ a_1b_2 - a_2b_1 = \lambda_3'' \end{cases}$$

La première équation de l'un et l'autre système, soit  $5b_2 = 2a_2 \pm 1$  montre tout d'abord que  $b_2$  est un nombre impair :  $b_2 = 1 + 2\lambda$  où  $\lambda$  est un nombre entier  $(\pm)$ .

Conséquemment on aura  $5b_2 = 2a_2 \pm 1 = 10\lambda + 5$ , autrement dit :  $a_2' = 3 + 5\lambda$  et  $a_2'' = 2 + 5\lambda$ .

Leur deuxième équation donne directement les deux seules valeurs possibles de  $\lambda_2$ , quant à la troisième, après introduction des valeurs de  $a_2$  et  $b_2$ , elle devient :

$$\pmb{\lambda_3}' = (3b_1 - a_1) - (2a_1 - 5b_1)\pmb{\lambda} \quad \text{et} \quad \pmb{\lambda_3}'' = (a_1 - 2b_1) - (5b_1 - 2a_1)\pmb{\lambda}$$

ou combinée avec la deuxième multipliée par λ, elle devient :

$$\lambda_2{}'\lambda \, + \, \lambda_3{}' \, = \, 3b_1 \, - \, a_1 \quad \text{et} \quad \lambda_2{}''\lambda \, + \, \lambda_3{}'' \, = \, a_1 \, - \, 2b_1$$

On pourra alors écrire pour l'intervalle  $\mathbf{z}_{\text{\tiny 2}}$  , l'une ou l'autre des expressions :

$$z_{2}' = x^{a_{2}'}y^{b_{2}'} = x^{3+5\lambda}y^{1+2\lambda} = x^{3}y(x^{5}y^{2})^{\lambda}$$

qui est celle d'une quinte, augmentée de λ (±) octaves

$${z_2}'' = {a_2}'' y {b_2}'' = x^{2+5} y {1+2} ; = x^2 y (x^5 y^2) ;$$

qui est celle d'une quarte, augmentée de  $\lambda$  ( $\pm$ ) octaves et un intervalle quelconque  $z_i$  sera, après introduction de ces dernières expressions dans l'équation générale I:

$$\begin{array}{l} \mathbf{z}_1 = \mathbf{x}^{\gamma_1} \mathbf{y}^{b_1} = [\mathbf{x}^3 \mathbf{y} (\mathbf{x}^5 \mathbf{y}^2)^{\lambda}]^{\gamma_2} (\mathbf{x}^5 \mathbf{y}^2)^{\lambda_3} = (\mathbf{x}^3 \mathbf{y})^{\lambda_2} (\mathbf{x}^5 \mathbf{y}^2)^{\lambda_2} + \cdots \\ = (\mathbf{x}^3 \mathbf{y})^{2a_1 - 5b_1} (\mathbf{x}^5 \mathbf{y}^2)^{3b_1 - a_1} \end{array}$$

ou

$$\begin{array}{lll} z_1 = x^{a_1}y^{b_1} = [x^2y(x^5y^2)^{\lambda}]^{z-n}(x^5y^2)^{\lambda\,3n} = (x^2y)^{\lambda\,z^n}(x^5y^2)^{\lambda\,\lambda\,z^n} + \lambda\,s^n \\ &= (x^2y)^{5\,b_1-2a_1}(x^5y^2)^{a_1-2\,b_1} \end{array}$$

Ainsi un intervalle quelconque, soit x<sup>a</sup> y<sup>b</sup>, peut être décomposé en (2a — 5b) quintes et (3b — a) octaves, ou (5b — 2a) quartes et (a — 2b) octaves et parmi les intervalles indépendants qui groupés deux à deux permettent d'exprimer tous les autres d'une manière algébrique rationnelle, la quinte ou la quarte sont les seuls juxtaposables à l'octave. Etant considérées comme semblables des notes ne différant que d'un ou plusieurs octaves, les successions ascendantes et descendantes de quintes, respectivement de quartes, ou aussi de quintes et quartes ascendantes, respectivement descendantes, parcourent toute l'échelle des notes, si loin soit-elle poussée.

Cette propriété, apptiquée en fait de diverses manières en théorie musicale ou pratiquement par les accordeurs et appartenant d'une manière générale exclusivement aux quintes et quartes, est donc indépendante de leur valeur numérique.

En particulier les 12 premières quintes ascendantes à partir d'ut donnent toutes les notes naturelles, sauf le fa, et toutes les notes simplement diésées, c'est-à-dire jusqu'au si<sup>‡</sup>; les 12 premières descendantes donnent le fa et toutes les notes bémolisées (la huitième donne le fa<sup>b</sup>) jusqu'au ré<sup>bb</sup>, symétrique du si<sup>‡</sup>.

### II. — Forme et propriétés particulières de diverses échelles

Les échelles mathématiques basées sur l'égalité des quintes ou des quartes, intervalles jouissant alors de la propriété d'être les moins variables dans celui d'octave fixe et de déterminer par leurs successions toutes les notes de l'échelle, si loin soitelle poussée, présentent une multitude de cas particuliers, dont un certain nombre sont examinés d'après la classification qui suit :

### § 9. – Les systèmes périodiques

Les systèmes périodiques définis à la fin du § 7, dans lesquels deux intervalles indépendants quelconques ont comme rapport d'étendue une fraction rationnelle, dont toute l'échelle peut se calculer, par exemple sur base d'une quinte  $z=z_{0}^{\frac{N}{M}}$  ou d'un

comma  $c=z_0^m$ , au moyen des équations établies au § 7 et résolues en partie, sous colonnes 8 et 9 du tableau I (Pl. III), ont entre autres les caractères suivants :

1° Entièrement développés ils formeront une échelle de M notes différentes et équidistantes, présentant par conséquent, par rapport à n'importe quelle note prise comme tonique, les propriétés de symétrie envisagées au § 4.

L'intervalle  $z_0^{\frac{1}{M}}$ , commun diviseur de tous les autres  $z_0^{\frac{2}{M}}$  à  $z_0^{\frac{1}{M}}$ , le « pas de l'échelle », répété successivement, détermine évidemment toutes les notes, aussi bien que les successions de quintes ou quartes dans le système algébrique général. Son type, c'est-à-dire son expression en fonction d'x et y, sera défini en égalant à 1 le numérateur de l'exposant au second membre de l'équation II c. bis, autrement dit en déterminant

les nombres a de secondes majeures et b de secondes mineures

$$(éq. V)$$
  $a(2N-M) + b(3M - 5N) = 1$ 

satisfaisant l'équation:

qui, pour être soluble, présuppose les nombres entiers  $(\pm)$  N et M sans commun diviseur autre que l'unité, autrement dit « premiers entre eux ».

2' Comme corollaire de ce qui précède, une échelle périodique présente un nombre fini et déterminé de degrés, pouvant s'exprimer par un nombre infini d'expressions algébriques différentes; ce sont celles des notes synonymes du système, dénomination s'entendant ici dans son sens exact, et non dans celui d'approximation que lui décerne parfois la littérature musicale. Seront appelés premiers synonymes ceux dont les accidents, diésés ou bémolisés seront les plus simples.

Du fait de manque de symétrie dans la désignation des notes, constaté au § 4, il y aura parfois une différence d'un degré dans les accidents des deux premiers synonymes, l'un diésé, l'autre bémolisé, d'une note naturelle. Quant au degré même

250 Théorie Mathématique de l'échelle musicale de ces premiers synonymes, il dépendra du système périodique particulier :

Ainsi si  $z=z_0^{\frac{7}{12}}$  les premiers synonymes d'un fa<sub>0</sub> naturel sont un mi<sub>0</sub><sup>\$\pi\$</sup> et un sol<sup>bb</sup>, tandis que si  $z=z_0^{\frac{31}{53}}$ , les premiers synonymes d'un fa<sub>0</sub> naturel seront un  $la_{-1}^{7}$  et un ré<sub>1</sub><sup>8b</sup> (1).

3° Deux notes synonymes quelconques suffisent à définir toute l'échelle d'une manière relative. Ainsi si l'on a la relation

$$ut \ensuremath{\sharp} = la^{7b} \,, \quad soit \quad \frac{x}{y} = x^4 y \, \left(\frac{x}{y}\right)^7 \label{eq:ut}$$

il en résulte  $x^4=y^3$ , relation qui définit la même échelle que celle ci-dessus où  $z=z_0^{\frac{31}{53}}$ .

4° Une échelle périodique peut être, dans certaines conditions, entièrement définie par le nombre de ses notes, tout au moins d'une manière relative. Cela dépendra du nombre même de ces notes. On ne saurait cependant prétendre à ce que n'importe quelle division de l'octave en parties égales soit une échelle de sons rentrant dans les limites et conditions formulées plus haut.

Eu égard à l'écart maximum possible de la quinte, inférieur selon § 3 à 1 35 d'octave, il y aura tout au plus une seule échelle pouvant s'adapter à un système inférieur à 35 notes, tout au plus deux dans un système de moins de 70 notes, le nombre maximum de solutions possibles étant égal au premier nombre entier qui, multiplié par 35, donne un nombre supérieur à celui des notes. Mais, vient en outre, la condition que l'équation V soit satisfaite, que N et M soient « premiers entre eux ». Ainsi une échelle de 301 degrés est concevable tout au plus de 9 manières ; mais en réalité il n'y en a que 8 possibles, correspondant à une quinte de 173 à 180 degrés, le nombre 172 ayant avec 301 le commun diviseur 43. Si sur ces bases l'on examine

 $<sup>^1</sup>$  Ces exemples sont empruntés aux deux échelles particulières traitées plus loin, celle uniformément tempérée de 12 intervalles et celle définie par un comma de  $^1/_{\rm 0}$  de ton.

251

THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉCHELLE MUSICALE les échelles périodiques possibles à concurrence de 53 notes,

on devra en exclure toute division d'octave en :

dont les nombres soulignés ne peuvent correspondre à aucun nombre entier N compris dans les limites voulues et dont les autres ne présentent, dans ces limites, aucun nombre N sans commun diviseur avec M.

Dans ces conditions, une division de l'octave en 24 parties, par exemple, n'est pas possible; par contre, à supposer des raisons sérieuses de sortir de la gamme tempérée de 12 notes, il n'y aurait pas d'impossibilité à envisager les échelles périodiques suivantes, dont les deux premières sont celles « limites », et dont est chiffrée la valeur de la quinte pour z<sub>0</sub> = 2.

M = N =	= 5	7	12 7	17 10	19	22 13	26 15	27 16	29 17	31 18	32 19	33 19	37 22	39 23	40 23	41 24	42 25	43 25	45 26	46 27	$\begin{bmatrix} 47 \\ 27 \\ 28 \end{bmatrix}$	49 5 29 3	1 52	2 53
2 <sup>N</sup> =	1,5157	1,4860	1,4983	1,5034	1,4938	1,5062	1,4917	1,5079	1,5013	1,4955	1,5092	1,4905	1,5101	1,5050	1,4863	1,5004	1,5107	1,4963	1,4925	1,5021	$\begin{vmatrix} 1,4891 \\ 1,5113 \end{vmatrix}$	1,5072	1,5004	1,4999

Dans cette série d'échelles, nous voulons examiner tout d'abord et plus particulièrement celles dont l'intervalle com-

mun diviseur est un comma, c'est-à-dire où  $c=z_0^{\overline{M}}$ , satisfaisant par suite à l'équation V en y introduisant a == 1 et b = -2, conséquemment, à la relation particulière :

$$12N - 7M = 1$$
 ou  $M = \frac{12N - 1}{7}$ 

où M est en même temps que le nombre de notes, celui m de commas divisant l'octave, en conséquence N le nombre de commas entrant dans l'intervalle de quinte. Cette condition implique que  $M = m = 12\mu + 5$  où  $\mu$ , nombre entier (±), est le nombre de commas entrant dans la seconde mineure 7, cela est aisé à voir.

D'ailleurs, pour qu'un intervalle xa yb soit divisible exacte-

ment en o commas, il faut que son expression, selon équation II e bis soit égale à

$$c^{\xi}=z_{o}^{\ \xi\,\frac{n}{m}}$$

autrement dit que soit satisfaite la relation :

$$\varrho = \frac{(2a - 5b) + \frac{m}{n} (2a + b)}{12}$$

Cette équation sera satisfaite, quels que soient a et b, c'est-àdire pour n'importe quel intervalle, si l'on pose n = 1 et et m = 12a + 5, où a sera un nombre entier quelconque  $(\pm)$ , et l'on aura  $\rho = a(2\mu + 1) + b\mu$ .

Ainsi, si l'octave est décomposable en un nombre de commas impair, égal à 5 plus ou moins un multiple de 12, soit de la forme 12 µ. + 5, tous les intervalles de l'échelle seront aussi décomposables en un nombre entier de commas égal à  $(2\mu + 1) + b\mu$ , en particulier la seconde mineure en  $\mu$  commas, la seconde majeure en  $2\mu + 1$ , la quarte en  $5\mu + 2$ , la quinte en  $7\mu + 3$ , la 7° majeure en  $11\mu + 5$  commas, etc.

Réciproquement, si la seconde mineure est décomposable en commas, il en sera de même pour tous les intervalles.

Parmi les échelles périodiques graduables en commas sont les suivantes:

De ce groupe, les échelles sous n° (1) et (2) sont celles limites traitées au § 3.

Celle sous 
$$n^{\circ}$$
 (3) où 
$$u = 1, \quad M = 17, \quad x = y^{\circ}, \quad c = y = z_{\circ}^{17}, \quad z = z_{\circ}^{17}, \quad \text{etc.}$$

où par suite

$$\begin{split} si_{\text{-}1} &= r\acute{e}_0{}^b \;, \quad r\acute{e} \tilde{z} = fa^b \;, \quad mi \tilde{z} = sol^b \;, \quad fa \tilde{z} = la^{bb} \;, \quad sol \tilde{z} = si^{bb} \;, \\ la \tilde{z} &= ut^b \;, \quad ut \tilde{z} = mi^{bb} \;, \quad si_0 = r\acute{e}_1{}^{bb} \;, \quad etc. \end{split}$$

est une sorte de caricature des échelles où l'on a un comma de valeur c>1; elle présente deux types de gamme chromatique, l'une inégale, de 7 secondes mineures et 5 secondes chromatiques, l'autre de 17 secondes mineures égales par octave. Sous colonne 9 du tableau III, quelques degrés en sont calculés pour  $z_0=2$ , par suite

$$z=2^{\frac{10}{17}}=1{,}50341$$
 , etc.

L'échelle sous n° (4) où

$$c=z_{0}^{\frac{1}{53}},\ y=c^{4},\ x=y^{\frac{9}{4}}=c^{9}$$
 et  $z=z_{0}^{\frac{31}{53}},$  etc.

est celle admise implicitement par ceux des musiciens qui déclarent le comma à  $^1$ , de ton ou  $^1$ , de seconde mineure. Elle est développée entièrement au tableau II et en y faisant  $\mathbf{z}_0 = \mathbf{z}$ , par suite

$$\mathbf{c} = 2^{\frac{1}{53}} = 1,0132$$
 et  $\mathbf{z} = 2^{\frac{31}{53}} = 1,4999$ 

elle devient la transformation la plus approchée de l'échelle de Pythagore (voir § 10) en échelles graduées en commas.

Si, laissant de côté les échelles graduées en commas, nous faisons dans l'équation V: a=0 et b=1, nous obtiendrons la série des échelles périodiques graduables en secondes mineures comme plus petit degré. L'équation V devient: 3 M=5 N+1 et ne peut être satisfaite que par les nombres de notes

$$M = \frac{5N + 1}{3} = (2) \ 7 \ 12 \ 17 \ 22 \ 27$$

$$0 = \frac{5N + 1}{3} = (2) \ 7 \ 10 \ 13 \ 16$$

$$0 = \frac{5N + 1}{3} = (2) \ 7 \ 10 \ 13 \ 16$$

$$0 = \frac{5N + 1}{3} = (2) \ 7 \ 22 \ 31 \ 34$$

échelles dans lesquelles (M-2) doit être un multiple de 5 et qui sont d'ailleurs les seules décomposables exactement en secondes mineures ; on peut d'ailleurs le vérifier en posant dans l'équation  $\mathbf{H}$  a :

$$z_1 = y^{n_1}$$
 et  $z_0 = y^M$ 

ce qui conduit à la relation

$$\mu_1 = \left(\frac{M\,-\,2}{5}\right)a_1\,+\,b_1$$

montrant qu'un intervalle quelconque sera toujours divisible en  $\mathfrak{p}_1$  secondes mineures, quels que soient les nombres a et b de secondes majeures et mineures qu'il comprend, si l'octave est composé d'un nombre M de secondes mineures, tel que (M-2) soit divisible par 5, c'est-à-dire pris dans la série des nombres ci-dessus.

Si le plus petit intervalle devait être simultanément la seconde mineure et le comma, l'équation V deviendrait l'une ou l'autre :

$$\begin{cases} 3M - 5N = 1 \\ 12N - 7M = 1 \end{cases}$$

ne pouvant être satisfaites simultanément que par M=17 et N=10, échelle déjà traitée plus haut.

Par contre si l'échelle derait être divisible simultanément en commas et en M secondes mineures, sans que l'un et l'autre intervalles coıncident comme le plus petit degré de l'échelle, il faudrait satisfaire l'équation  $\mu M = 12\mu - 5$  dans laquelle M-2 soit un multiple de 5, c'est-à-dire où M=5 k +2; k est un nombre entier positif devant répondre à la condition  $k=2-\frac{1}{\mu}$ , qui ne peut être satisfaite, en dedans des limites du § 3, que par  $\mu=1$ , k=3, M=17, ou par  $\mu=\infty$ , k=2 et M=12.

Cette dernière est *l'échelle de 12 notes*, dite du *demi-ton exact*, caractérisée par c = 1, autrement dit dans laquelle 12 quintes sont égales à 7 octaves et

$$x = z_0^{\frac{1}{15}}, \quad y = z_0^{\frac{1}{12}}, \quad z = z_0^{\frac{7}{12}}, \quad etc.$$

comportant la coı̈ncidence de la quarte augmentée avec la quinte diminuée, soit au centre de l'octave un fa $^{\sharp}=\mathrm{sol}^{\flat}$ , conséquemment  $\mathrm{si}_{-1}^{\sharp}=\mathrm{ut}_{_{0}}$ ,  $\mathrm{ut}_{_{0}}^{\sharp}=\mathrm{r\acute{e}}_{_{0}}^{\flat}$ ,  $\mathrm{r\acute{e}}^{\sharp}=\mathrm{mi}^{\flat}$ ,  $\mathrm{mi}=\mathrm{fa}^{\flat}$ , fa =  $\mathrm{mi}^{\sharp}$ ,  $\mathrm{sol}^{\sharp}=\mathrm{la}^{\flat}$ ,  $\mathrm{la}^{\sharp}=\mathrm{si}^{\flat}$  et  $\mathrm{si}_{_{0}}^{\sharp}=\mathrm{ut}^{\flat}$ , etc.

Elle devient en y faisant  $z_0 = 2$ , l'échelle uniformément tempérée usuelle, où

$$\mathbf{x} = \sqrt[6]{2} = 1,1224, \ \mathbf{y} = \sqrt[6]{2} = 1,0595, \ \mathbf{x}^3 = \mathbf{x}^2\mathbf{y}^2 = \sqrt{2} = 1,4142$$
 
$$\mathbf{z} = 2^{\frac{7}{12}} = \sqrt[6]{128} = 1,4983, \ \text{etc.}$$

selon colonne 8 du tableau III.

Si celle-ci est vraisemblablement l'échelle musicale par excellence, elle n'est pourtant pas, en dehors de toutes autres considérations que celles qui précèdent, la seule échelle périodique possible, autrement dit et dans un sens plus large qu'on ne le conçoit généralement, la seule échelle uniformément tempérée; on peut même concevoir à la rigueur plusieurs échelles uniformément tempérées de 12 intervalles par octave, si l'on ne s'astreint pas d'une manière absolue à sa valeur  $z_0=2$ , dont la caractéristique commune est un comma nul.

Ainsi la prétention de Rameau, qu'on trouve dans des documents de son époque, de formuler la valeur de la quinte par le rapport

$$\frac{120}{\sqrt[4]{80^3} \sqrt[4]{81}}$$

(qui est en fait l'intervalle moyen de 3 quintes de valeur  $^{3}$   $_{2}$  et d'une autre

$$\frac{40}{27} = \frac{\frac{5}{3}}{\frac{3}{9/8}}$$

exprimé plus simplement par

$$z = \sqrt[4]{5} = 1,4953$$

n'est conciliable dans un instrument régulièrement tempéré de 12 notes qu'en faisant, d'après la relation

$$z = z_0^{\frac{7}{12}} c_1^{\frac{1}{12}}; \quad z_0 = 5^{\frac{3}{7}} = 1,9927$$

									-				
	Sec. min.	Sec. maj.	Tierce min.	Tierce maj.	Quarte	Quinte dim.	Quarte aug.	Quinte	Sixte min.	Sixte maj.	7me mineure	7me majeure	Octave
$x = y^2$	1							1					
Seconde min. $x = y^{s/a}$	1						1						
$x = y^2$	2/1	1											
Seconde maj. $x = y^{3/4}$	9 / 4	1				1							
$\mathbf{x} = \mathbf{y}^2$	3 /	3 , 2	1		,	i				3			
Tierce min. $x = y^{9/a}$	13/4	13/9	1										
$\mathbf{x} = \mathbf{y}^2$	4/1	2/1	$\frac{4}{3}$	1									
Tierce maj. $x = y^{9/4}$	9/2	2 / 1	18 , 13	1									
$x = y^2$	5/1	* 5/2	5 / 3	5 / 4	1								
Quarte $x = y^{\circ}$ .	11/2	22 / 9	22 / 13	22 / 18	1								
$x = y^2$	6.1	3, 1	2 ' / 1	$\frac{1}{3/2}$	6/5	1							
Quinte dim. $x = y^{9/4}$	13, 2	$^{26}/_{9}$	2 /	13 / 9	26	1							
$x = y^2$	6/	3, 1	2,1	3, 2	6, 5	1	1						
Quarte aug. $x = y^{9/4}$	27/	3 '	27	3 / 2	27.	27/26	1						
$x = y^2$	7/1	7/2	7/3	7/4	7/5	7/6	7/6	1					1
$\begin{array}{c} \text{Quinte} \\ \mathbf{x} = \mathbf{y}^{9/4} \end{array}$	31/4	31/9	31/13	31/18	31/22	31/26	31/27	1					
$x = y^2$	8/1	4/1	8/3	2/1	8/5	4/3	4/3	8/7	1				
Sixte mineure $x = y^{s/4}$	35/4	35/9	35/13	35/18	$^{35}/_{22}$	35/26	35/27	35/31	1				
$x = y^2$	9/1	9/2	3/1	9/4	9/5	3/2	3/2	9/7	9/8	1			
Sixte majeure $x = y^{9/4}$	10/1	40/9	40/13	20/9	20/11	20/	40/27	40/	40/35	1			
$\mathbf{x} = \mathbf{y}^2$	10	5/1	10/3	5/2	2/1	5/3	5/3	10/7	5/4	10/9	1		
$7^{me}$ mineure $x = y^{9/8}$	44/4	44/9	44/13	22/9	21/11	22/13	44/27	44/31	44/35	11/10	1		
$x = y^2$	) 11	11/2	11/3	11/4	11/5	11/6	11/6	11/7	11/8	11/9	11/10	1	
$7^{me}$ majeure $x = y^{9/4}$	49/4	49/9	49/13	49/18	49/22	49/26	49/27	49/31	49/35	49/40	49/44	1	
$x = y^2$	12	6/1	4/1	3/1	12/5	2/1	2/1	12/7	3/2	4/3	6/5	12/11	1
$\begin{array}{c} \text{Octave} \\ \mathbf{x} = \mathbf{y}^{9/4} \end{array}$	53/4	53/9	53/13	53/18	53/22	53/26	53/27	53/31	53/35	53/40	53/44	53/49	1

conséquemment une tierce majeure

$$=5^{\frac{1}{7}}=1,2585$$
, etc....

Mais si l'on s'astreint rigoureusement à l'octave harmonique  $z_0 = 2$ , l'échelle de 12 intervalles est, de toutes celles périodiques inférieures à 53 notes, celle dont la quinte s'approche le plus de la valeur harmonique  $z_2$ , sans l'excéder.

Elle partage en outre avec toute autre échelle régulière de 12 notes, de valeur  $z_0$  quelconque, la propriété de présenter, en dedans des limites définies au § 3, la coıncidence périodique des successions parallèles d'intervalles de la plus grande fréquence possible. Le tableau annexé montre en particulier la simplicité des rapports d'étendue des intervalles de l'échelle du demi-ton exact où c=1, à l'égard de ceux correspondants dans l'échelle où

$$c = x^{\frac{1}{9}} = Z_0^{\frac{1}{53}}$$

définie par le comma de 1/3 de ton (voir aussi tableau n° II).

Il est à remarquer que dans cette dernière un  ${\rm r\acute{e}_i}^{\rm sb}$  est synonyme d'un  ${\rm fa_o}$ , tandis que rapporté à l'échelle où  ${\rm c}=1$  il est synonyme d'un  ${\rm sol^b}={\rm fa}^{\sharp}$ .

Entre ces deux échelles, une différence appréciable, voisine de ce qu'on peut appeler le  $^1/_4$  de ton, existe encore avec les accidents du  $2^e$  degré ; le double dièse  $\left(\frac{X}{y}\right)^2$  est égal en effet à  $2^{-1}/_2$  secondes mineures (= 10 commas) dans l'une, et seulement à 2 secondes mineures dans l'autre.

On juge ainsi de l'intérêt qu'il y aurait à définir, ne fut ce même que conventionnellement, la relation d'x à y, si l'orthographe musicale, dite harmonique, qui n'est qu'une forme incomplète de celle algébrique utilisée ici, devait s'étendre au delà des doubles accidents, sans prêter à malentendus.

(A suivre)

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

FAITES AUX

# FORTIFICATIONS DE SAINT-MAURICE

PENDANT LES MOIS DE

Septembre, octobre et novembre 1912

(AUTOMNE 1912)

### OBSERVATIONS DIVERSES

### Septembre 1912

Brouillard. — I. Brouillard tout le jour: les 21, 22, 23, 24 et 26 à Dailly; les 20, 21, 24 et 26 à l'Aiguille. — II. Brouillard une partie de la journée: les 18, 19, 20 et 21 à Lavey; le 20 à Savatan; les 20, 25 et 27 à Dailly et les 10, 11, 25 et 27 à l'Aiguille.

Fœhn: les 28 et 30 aux trois stations inférieures.

### Octobre 1912

Brouillard. — I. Brouillard tout le jour: le 5 à Dailly et à l'Aiguille. — II. Brouillard une partie de la journée: les 7, 12, 17, 19, 20, 30 et 31 à Savatan; les 3, 6, 8, 9, 10, 11, 21 et 22 à Dailly; les 6, 8, 18 et 22 à l'Aiguille.

Neige sur le sol du 22 au 26 à Dailly et à l'Aiguille.

Fœhn les 28, 29 et 30 aux quatre stations.

### Novembre 1912

Brouillard. — Brouillard une partie de la journée: le 7 à Lavey; les 11, 12, 21 et 27 à Savatan; les 18 et 19 à Dailly; les 17, 18 et 19 à l'Λiguille.

Neige sur le sol le 29 à Lavey ; du 11 au 12 et du 28 au 30 à Savatan ; du 1 au 2 et du 12 au 30 à Dailly ; du 1 au 5 et du 12 au 30 à l'Aiguille.

Fœhn: les 27 et 30 aux quatre stations.

MOIS DE SEPTEMBRE 1912

				0.	BS	ER	RVA	VII.	40	15	M	ET	TE!	UK	OL	06	HQ	UF	,,	r	T	٠.					_	υŧ	_			_
ille	Neigo	mm.	:		•				:	:	:	:	:	:			:	:	:	:	:	:						:		:		:
Aignille	Pluie	mini.	0.6	. c	3.3	<b>→</b>	6.2	:	1.0	20 c	9.0	n 4	0.0	:			:	:	:	:	:	:	:			:		:	:	:		13.2
r mesurée	Neige	cm.	:		:	:		:	:	:	:			:	:		:	:	:	:	:	:	:	:		:		:	:	:		:
Proie et Neige (hauteur mesurée)	Pluie	mm.	I.I	20.7	200	>.0		:	?÷	13.6	χ. Ο .	0 -	Ŧ. O	:	:			:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:		44.7
Savatan	Neige	cm.	:	:	:	:			:	:	:	:	:	:	:	:		:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	A	:
LUIE E	Pluie	mm.	8.0	0.61	· .	:	7:0	: :	:	15.0	8.0	×.	:	:	:	:		:	•	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:		16.4
I AND AND I	Neige	em.	:	:	:	:	:	: :	:	:	:	:	:	:	:	:		:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:		:
-	Pluie	mm.	:	17.6	: 3	6.9	: 5		:	14.3	6 0	:	:	:	:				:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	•		38.6
NÉBULOSITÉ movenne	Savatau Daill;		9 9	8 IO	6 - 9		e c	) s	× ====================================	6	10 9	6	7	; ;	1	7 T		0	6	10 4	7		10	01 07	2. 0	× .	<del>+</del> +	,	- 9	63 		6.1 - 6.3
NÉBU	Larey 8		∞	į-·	9,	က (	:0 U		.10	7-	7	<i>i</i> -	ಸರ	~		٦,-		· 00	x	<b>1</b> ~	9	6	2;	01	ۍ .	sc :	m .	ic i	.c	0		. i
HYGROMET. Fraction	de saturation moyenne aratan   bailly	0/0	7.2	72	8	3	<del>-</del> 5	0.00	33	96	96	$\overline{x}$	26	20		000	700	; ; ;	0.0	66	66 —	100	00 ;	100	C/	100		30	£	28	i	7.0
HYGB	de sat moy	0/0	7.0	16	7.	<del>1</del> 9	97	9 69	32	5.4	23	7.1	76	63	65	00	n 5 t	99	8()	88	ž	¥6	xx :	200	11	X (	25	භ්	62	7		73
MÈTRE 9 moronne	Dailly	۰	+ 7.6	6.0	4.5	7.5	1 O.	- 0.	. w	10 8.	80 10	3.0	2.7	4.6		10	- t-	9.01	9 5	5.7	3.8	2.3	2°.4	.o : ≎ : se	. so	1.4	3°.6	7.0	6.8	10.5		+ 5.53
THERMONÈTRE	Savatan	0	+10.8	6.6	7.6	5.0	9 3	y X	11.7	11.3	0.8 0.8	7.9	6.6	x. x.	8°.6	11.4 1.14	10.0	5 6	10.6	8.1	6.7	5.1	0.9	च्या ( (5) र	7.9	4.7	0.9	11.x	11.4	14.1		+ 9.25
ARTRE	avatan Dailly	mm.	660.1	655.4	629.9	663.1	0.199	6.000	660.3	660.2	657.3	657.4	659.6	661.7	661.8	6.000	0.000	6.69.3	662 2	660.5	660.5	661.0	6.099	658.2	657.6	657 1	0.869	658 4	659.8	657.3	,	659,81
Baromètre	Savatan	mm.	7.007	201.0	707.2	710.0	706.3	70.4.07 2.8.07.	210.2	706.6	703.6	704.5	707 1	708.6	708.4	2.902	700.3	1.607	708.8	707.2	707.4	708.0	707.9	705.0	703.9	703.7	705.1	704.3	705 8	702.6		706.46
siom n	b errot			०र	93	7	ب د وتر	⊃ t-	- X	G	10	11	2	13	14	15	<u> </u>	- 2	12	20	<del>7</del> ₹	33	∰ ??	55	20 20 20	300	3.5 [-	30	ç ?₹	30		Nois

# MOYENNES DU MOIS DE SEPTEMBRE 1912

### Pression atmosphérique.

		Sav	atan			Da	illy	
	7 h. m. mm.	1 h. s. mm.	9 h. s. mm.	Moyenne mm.	7 h. m. mm.	1 h.s.	9 h. s. mm.	Moyenne mm.
lre décade 2me » 3me »	707.77	706.29 $707.24$ $705.14$	708.00	707.67	659.61 $660.92$ $658.97$		659.38 $661.13$ $658.91$	
Mois	706.59	706.22	706.58	706.46	659.83	659.80	659.80	659.81

### Température.

			Sav	ratan		
	7 h. m.	1 h. s.	9 n. s.	Moyenne	Minim. moyen	Maxim. moyen
lre décade	$rac{+8.14}{7.02} \\ -6.45$	$^{+12.08}_{12.38}_{9.38}$	$^{+\ 9}_{\ 92}$ $^{-\ 9.66}_{\ 8.24}$	$^{+10.05}_{9.69}_{8.02}$	$^{+6.9}_{6.0}_{4.6}$	+13.3 13.5 10.7
Mois.	+ 7.20	-11.28	+ 9.27	+ 9.25	+ 5.8	+12.5
			Da	illy		
1re décade 2me » 3me »	+ 4.94 4.87 3.26	+ 7.96 8.92 6.10	+ 4.43 5.53 4.54	$\begin{array}{r} +5.48 \\ 6.44 \\ 4.63 \end{array}$	+ 2.9 3.8 2.3	$^{+\ 9.1}_{11.0}_{7.2}$
Mois	+ 4.36	+ 7.36	+ 4 84	+ 5.52	+ 3.0	+ 9.1

### Fraction de saturation en <sup>0</sup>/<sub>0</sub>

				Sav	atan			D	ailly	
			7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne	7 h.m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne
lre d	lécade		78	65	75	73	80	62	79	74
2me	>>		87	62	70	73	74	53	66	64
3 m c	>>		82	67	69	73	82	67	70	73
	Mo	is	82	65	71	73	79	61	72	70

### Nébulosité.

	Lavey		
	7 h.m. 1 h.s. 9 h.s. Mojenne	7 h. m. 1 h. s. 9 h. s. Korenne	7 h. m. 1 h. s. 9 h. s. Moyenne
	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	7.6  7.6  8.0  7.7 $2.8  3.7  4  3  3.6$
3me »	8.1 6.0 5.4 6.5	8.7  7.7  6.0  7.5	8.4 7.3 7.1 7.6
Mois	6.3 5.1 4.7 5.4	6.8 6.9 5.5 6.4	6.3 6.2 6 5 6.3

# MOYENNES DU MOIS D'OCTOBRE 1912

### Pression atmosphérique.

		Sava	atan			Dai	lly	
	7 h. m. mm.	1 h.s. mm.	9 h. s. mm.	Moyenne mm.	7 h. m. mm.	1 h. s. mm.	9 h. s. mm.	Moyenne mm.
Ire décade	704.94	705.07	705.78	705.26	658.24	658.40	658.79	658.48
2me »	709.77	709.04	709.45	709.42		662.65		
3me »	699.33	699.47	699.91	699 58	653 24	653 62	653.75	653.54
Mois	704.52	704.36	704.88	704 59	658.05	658.07	658.28	658.13

### Température.

			Sav	atan		
	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne	Minim. moyen	Maxim. moyen
Ire décade 2me » 3me »	+ 5.78 5.44 5.91	$^{+\ 7\ 92}_{10.32} \\ ^{-\ 9\ 22}$	$^{+}$ $6.55$ $^{-}$	+ 6.75 7.77 7.38	$^{+4.8}_{-4.5}$ $^{3.6}$	$^{+10.6}_{11.4}_{10.7}$
Mois	+ 5.71	9.16	+ 7 03	+ 7.30	+ 4.3	+10.9
			D	ailly		
lre décade 2me »	$\begin{array}{r} +4.03 \\ 4.90 \\ 3.53 \end{array}$	$^{+\ 7.90}_{10.25}$ $_{6.35}^{+\ 7.90}$	† 3.65 5.12 3.85	$^{+}$ 5.19 6.76 4.57	$^{+\ 1.9}_{3.6}_{1.8}$	$^{+\ 9.4}_{11.4}_{7.5}$
Mois	+ 4 13	+ 8.10	+ 4.20	+ 5.48	+ 2.4	+ 9.4

### Fraction de saturation en º/o

		Sav	atan			D	ailly	
	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne	7 h. m.	1 h. s.	6 h. s. 84	Moyenne
Ire décade	$\begin{array}{c} 93 \\ 86 \end{array}$	$\begin{array}{c} 83 \\ 71 \end{array}$	$\begin{array}{c} 93 \\ 83 \end{array}$	90 80	$\begin{array}{c} 88 \\ 57 \end{array}$	$\frac{70}{38}$	51	80 49
3me »	77	63	76	72	62	51	65	59
Mois	85	72	83	80	69	53	66	63

### Nébulosité.

	Lavey	Savatan	
	7 h. m. 1 h. s. 9 h. s. Moyenne	7 h. m. 1 h. s. 9 h. s. Moyenne	7 h.m. 1 h.s. 9 h.s. Yoyenne
2me »	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
Mois	6.4 6.4 6.6 6.5	6.5 7.1 7.1 6.9	6.4 5 5 7.2 6.4

# MOIS D'OCTOBRE 1912

BAROMÉTRE   Compensative mayerume   Compensative may						_	_		_	_	_				_	_	_		_								_		_	_	_		_		
Baroanèrine   Therakoanèrine   Hydrodolite   Hydrodolite   Hydrodolite   Hodge   Hydrodolite   Hyd	The same of the sa	ille	Neige	cm.				:	:	:		:	:				:	:	:	:	:	:		50	0.	ે	ın	100	:	:	:		:	13	22
BANOMÉTIER   Thermontéries   Hydrométer moyeme   According   Acc		Aigu	Pluic	mm.	10.3	35.2	18.9	0.3		:	0.3	:	0.7	:	:	:	:	:	:	• •	95.0			27.1	12 5	3.4	12.9	ი ო	70 00	:	:	:	ت. د ر	16.4	185.7
Barroamètrie   Thermontètre   Ifygenomètrie   Ifygenomètrie   Frenchen   Ingrenie   Ingranie   Ingrenie   Ingrenie   Ingrenie   Ingrenie   Ingrenie   In	r mesuré	lly	Neige	cm.				:			:	:	:	:	•		:	:		:	:	:		- 1	5.	-	20	?!	:	:	:		:	10	38
Barroamètrie   Thermontètre   Ifygenomètrie   Ifygenomètrie   Frenchen   Ingrenie   Ingranie   Ingrenie   Ingrenie   Ingrenie   Ingrenie   Ingrenie   In	(hauteu)	Dai	Pluie	mm.	10.5	35.9	18.7	0.3	:		0.4	:	2.0	:	:	:	:	:	:		33.4		?	25.6	1.3.1	2.0	12.6	33	6.2		:	:	<del>ئ</del> ئ	1.1	178.0
Barroamètrie   Thermontètre   Ifygenomètrie   Ifygenomètrie   Frenchen   Ingrenie   Ingranie   Ingrenie   Ingrenie   Ingrenie   Ingrenie   Ingrenie   In	r Neige	ıtan	Neige	cm.	:			:	:		:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:			:	:	:	:	:		:	:	:	:	:
Barroamètrie   Thermontètre   Ifygenomètrie   Ifygenomètrie   Frenchen   Ingrenie   Ingranie   Ingrenie   Ingrenie   Ingrenie   Ingrenie   Ingrenie   In	LUIE ES	Save	Pluie	mm.	19.4	37.3	18.2	:	8 0			:	:	:	:	:	:	:	:		0 72	: 2		21.7	13.5	:	15.2		F . 0		:	:		8.61	186.7
BAROMÉTRE         Thermomèratre         Fraction         Nébrolosité         Planteur         Nébrolosité         Planteur           familitéer         Favetion         noyenne         Fraction         noyenne         Praction         P	-	rey	Neige	cm.				:	:	:	:	:	:		:	:	:	:	:	:	:	:			:	:	:					:			:
BAROMÈTRE         Thermoniètre de saluration         Hydromètre         Hydromètre         Nébrusonie           Savatan         Dailly         Savatan         Dailly         No.         %         %           690.1         651.6         +13.8         12.4         65         31         6         8           690.6         652.8         12.2         8.4         90         99         10         10           708.6         652.8         12.2         8.4         90         99         8         9           709.7         652.8         12.2         8.4         90         99         8         9           700.5         652.8         12.2         8.4         90         99         8         9           700.7         652.9         12.2         8.4         90         99         8         9           700.7         650.9         9.2         7.1         90         7.2         10         10           700.7         650.0         7.2         6.9         99         7.2         10         10           700.7         650.0         7.2         6.9         99         7.2         10         10		Lay	Pluie	mm.	8.5	36.0	17.5	:	:	:	:	:	:	:			:	:	:	: 2	21.1	: c	0.0	24.6	13.7	:	13.7		0.0	•	6	:	-	20.8	172.1
Barometree Hartent moyenne   Principal Hydrometree   Principal   Principal Hartent moyenne   Principal   Princip	-81		Dailly	Γ	œ	1	10	2	20	1-	9	1-1	- 1	<u>-</u>	9	0	<b>=</b>	=	_	<b>—</b> :	0	0 .2		0.	10	1-	o :	G. (	0	0	n :	Э.	Ç	00	6.4
Barromètre   Thermonétre   Hygnométre   Savatan   Dailly   Da	LOSIT	еппө	- Lufan	-	00	01	6	2		<u>С</u>	 	 ت.	2	2	9	÷	=		??	2) r	٠		. 9	X.	c.	x	00:	c. :	00	0	G 1		= :	G	6.5
Baromètre	Nébu	moy	Lares   va	_	9	10	œ	10	10	16	9	ic,			n,	~	0	0	0	G) ~	- - -	 ⊃ ≀-	. с.	1-	10	G :	<u>ာ</u>	c. (	00 0	0	<u> </u>	1.		G.	6.5
Barromètre   Thermomètre   Savatan   Dailly   Daill	MÈT.	tion ration	onne Bailly	0/0	31	66	95	100	97	65	<u>7</u>		- 1	62	20	68	7	02	6.	58	÷ (	9.0	69	7.3 X	9:3	65	95	Z :	GS !	ch.	2	77	<u>;</u> ;	99	3
Barromètre   Thermonièt	Hyene	Frac de satu	Savatan	. 0/0	65	96	06	£20 €20	16	95	96	96	66	88	S :	6	7-	2	73	67	7 5	37.	5	??	S.	ee :	00 F	2 3	86.	5	+	***	9	22	98
Barromètree   Hauteur moyenne   Savatan   Dailly   Dail	MÈTRE	moyenne	Dailly	0	12.4	8.4	4.8	0	6:0	2.6	(- ) (C)	7 . 1	0.0	0.0	6.0	00 l	oc :	.: ::	0.6	ت وي ر	- o	≥ °0	1.1	+ 5.4			0.0	L.5	30 € 10 €	0°0	9 9	:	:0 r	3.1	+ 5.48
Baromby  Baromby  Hanteur mo  Savatan  mm.  699.1  699.1  699.1  710.2  710.2  710.2  710.2  710.2  710.2  710.2  710.2  710.2  710.2  710.3	Тиевмо	Température	Savatan	0	+13.8	12.2	10.3	?!	5.6	3.6	% i		÷ :	9 (C	7.0		X U	7 . 1	0.0	D) 0	: · · ·		71	7.5	1.9	G		C. P		0.0	10.8	# · * ·	× :	0.0	+ 7.30
Baromby  Baromby  Hanteur mo  Savatan  mm.  699.1  699.1  699.1  710.2  710.2  710.2  710.2  710.2  710.2  710.2  710.2  710.2  710.2  710.3	38	enno	ailly	nm.	9.1c	552.8	553 8	500.5	55.3	160.4	20. XC	x :	0.000	0.23	0.00	004.5	1.00	1.999	5000	7.790	0.100	61.3	0.00	5.06	2.918	16.4	2.710	0.000	2.700	2770	2.000	27	.000	F-960	58.13
/ w	мёт	moy	,		9	9	9	_	_	9		-		2 :	<i>-</i>		-	<b>.</b>	<u> </u>	<i>-</i>	J 6	, c	-	-9		0 .	-				_	-	-	-	
elom ub stuot Lake Areach se STANTTOATAS SASSASSES A	Ванс	Hanteur	Savatan	mm.	699.1	696.6	701.4	0 201	710 2	6.707	705.5	100.	102	108.0	100.1	0.111	112.1	712.0	111.4	100.00	70.807	1.02	703.5	6.65.9	8.069	693.5	7 160	0.000	705.0	700.2	100°4	1000	2.00.3	102.2	701.5
	eiom	np s.	nuol			€55	6.5	اشد	1.0	· O	(- :	20 3	J. :	01	17	2 :		= :	CT:	9.0	- 20	5 5	03	77	27	£ .		3 6	200	2 3	S =	;	9 5	210	Moto

_						A	λU	Λ	FC	)R	LII	FIC	A.	10	N	s .	DE	S	AI	N.I	-7	IAI	K	CI	5					26	0			
		ille	Neige	cm.	33	:	:	:	:	:				18	3	1	:			G	2	: 15	17	•		:		:	ĩ	ಣ	ಣ	7		Sl
	PLUIE ET NEIGE (hauteur mesurée)	Aiguille	Pluie	mm.	2.9	:		:	:	:		T .		24.2	%.∞	0.0	:	:	:	- 31	6.1	9.6	000	:	:	:			6.6	1.4	6.1	4.		69.5
		Dailly	Neige	cm.	1	:		:	:		:	:		10	1	_	•	:	*	: G	N2	: <u>c</u>	2			:	:		10	~	_	33		51
The same statement of	(hauten		Pluie	mm.	1.2	:	:	:	:	:	: G	2.1		21.1	0.3	0.3	:	:	:		7.7	: 2	. · ·			:	:	:	6.8	0 7	0.4	3.0		53.9
;	T NEIGE	Savatan	Neige	cm.	:	:	:	:	:	:	:	:	•	: -	:	:	:	:	:	:	:	:				:	:	:	-	ಣ	02	:		-1
	PLUIE E		Pluie	mm.	:	:		•	:	:	:	:	:	25.0	0.0	:	:	:	:	:	:		5.5			:	:	:		1.2	5.0	5.0		53.0
	2	Lavey	Neige	em.	:	:	:				:				:		•		:	:	:	:					:			•	•	:		
		La	Pluie	mm.	2.3	:		:	:	:	: 1	c.0		26.7	1.5		:				:	. W	9.0				:	:	10.0	1.0	38	4.3		58.2
	ITÉ	0	Dailly		10	િક	4	0	₩,	٦,	<b>-</b> 0	0	+ X	10	10	~	3√	œ	oo :	10	D 0	10	2 00	0.01	0	_	0	83	~	٢	7	10	1	5.5
	NEBULOSITÉ	moyenno Lavey Saratan			10	က	4	0 }	<b>~</b> (	35 C	ಣ	D 70	) X	10	9	ဘ	0	<del>-4</del>	90 S	9	э <u>и</u>	o ⊆	G (5)	· 63	0	က	0	10	į-	~	70	-		5
	Z				G	-	4	0	eo ,	h	ဂေ	ဂ ေ	≥ 00	2	10	9	0	7	တ	2	ے د	25	Ç.	, _	0	0	0	9	10	7	9	-		5 5
	OMÈT.	Fraction de saturation moyenne		0/0	86	7.1	65	30		25	<u></u>	4.3 5.43	5.00	99	56	86	20	45	60.0	86	100	9 5 0 0	, or	. 67	38	26	25	18	12	72	63	26		58
	Нувномет.	de sati	Savafan	0/0	8.4	59	50	5]	45	S 0	3 3	χο οχ 4 ος	3 6	87.	100	87	54	55	.c.	25		0 8	3 8	99	65	99	53	37	20	68	20	88		89
	METRE	e moyenne	Dailly	0	+ 0.4	6.0 -	- 3.5	1 S.1		+ 1.6	1 -	റ. -	, i-	+ - 63	6.8	- 4.5	- 3.6	- 3.0	- 4.5	8:4		7° ⊂	.°° ⊢ 1				+ 0.1	2.6	+ 3.0		- 3.9	- 0.4		- 0.66
	Тневмометве	Température moyenne	Savatan	0	+ 3.8	1.8	0.5	1.1	05 I	10 o		ν, το Ο Ο	9 9	+	- 1.0	- 1.1	6.0 -	7.0 -	7.0 -	4.0	+ 0 +		0.0	+ 0.3	- 1	33.53	- 0.3	+ 3.7	+ 6.5	+ 0.2	_	+ 6.0		+ 1.54
	MÈTRE	Hauteur moyenne	Dailly	·mm.	0.099	661.8	660.2	662.4	658.5	656.7	661.3	664.1	67.8 6.00 6.00 6.00 6.00	0.46.0	641.2	644.6	654.1	654.2	656.2	658.5	7.000	861.0	657.6	661.2	661.6	661.5	661.0	657.9	620.9	651.4	649.6	616.2		656.56
	Вапометив	Hautenr	Savatan	mm.	7.707	709.5		710.8				711.6			688.7	693.3	702.8	701.9	703.5	706.9	206.50	7.007	705.4	709.4	710.2	7.607	709.3	702.9	696.6	699.6	696.1	690.5		704.05
si	our	np s	nor		_	ઝ≀	က	-ŢI	20:	9 }	~ 0	x o	9 5		15	13	14	15	16	17	20 0	9 9	36	22	23	Fõ	25	26	27	28	30	39		Neis

# MOYENNES DU MOIS DE NOVEMBRE 1912

### Pression atmosphérique.

		Sav	atan		Dailly					
	7 h. m. mm.	1 h. s. mm.	9 h. s. mm.	Moyenne mm.	7 h. m. mm.	1 h. s. mm.	9 h. s. mm.	Moyenne mm.		
1re décade	708.36	707.85	708.42	708.21	660.84	660.79	660.47	660 70		
2me »	700.75			700.97	652.94	653.06	653.37	653.12		
3me	703.21	702.66	703.02	702 96	656 02	655.73	655.86	655.87		
Mois	704 11	703.69	704.35	704.05	656.60	656.52	656.57	656.56		

### Température.

		Savatan							
	7 h. m.	1 h, s.	9 h. s.	Moyenne	Minim. moyen	Maxim. moyen			
Ire décade 2me » 3me »	+ 1.50 - 0.55 - 0.70	$^+$ 5 26 1.24 2 46	+ 3 08 - 0.01 + 1.60	$^{+\ 3.28}_{0.23}_{1.42}$	$\begin{array}{c} + 0.4 \\ - 2.4 \\ - 2.5 \end{array}$	$\begin{array}{c} + 6.0 \\ 1.7 \\ 3.6 \end{array}$			
Mois	+ 0.08	+ 2.99	+ 1.56	+ 1.54	- 1.5	+ 3.8			
			D	ailly					
lre décade 2mc » 3me »	+ 0.07 - 3.35 - 2.22	+ 3.85 - 2 10 + 0.64	$^{+}$ 1 24 $^{-}$ 2.79 $^{-}$ 1.28	+ 1.72 - 2.75 - 0.95	- 1.7 - 4.9 - 3.9	- 5.0 - 0.7 + 1.7			
Mois	- 1.83	+ 0.80	- 0.94	- 0.66	- 3.5	+ 2.0			

### Fraction de saturation en º/c.

		Sav	atan		Dailly					
	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne	7 h. m.	1 h. s.	6 h. s.	Moyenne		
1re décade	74	60	70	68	62	_ 43	61	56		
2me »	76	72	76	75	71	75	76	74		
3me »	65	59	63	62	48	45	37	43		
Mois	72	54	70	68	61	54	58	58		

### Nébulosité.

	Lavey	Savatan	Dailly				
	7 h. m. 1 h. s. 9 h. s. hoyenue	7 h. m. 1 h. s. 9 h. s. Mojenne	7 h. m. 1 h. s. 9 h. s. Mojenne				
2me »	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$5.4  4.7  4.4  4.8 \\ 8.3  7.4  6.0  7.2$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$				
3me »	$3.6 \ 5.4 \ 4.5 \ 4.5$	$4.0 \ 5.2 \ 4.3 \ 4.5$	3.9 5 3 3.7 4.3				
Mois	5.4 6.2 4.8 5.5	5.9 5.8 4.9 5.5	$5.6 \ 6.0 \ 5.0 \ 5.5$				

# COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

# SOCIÉTÉ SUISSE DE PHYSIQUE

réunie à Frauenfeld le 9 septembre 1913

Président: M. le prof. Aug. Hagenbach (Bâle). Secrétaire: M. le D' Edouard Guillaume (Berne).

Auguste Piccard. Perfectionnements de la Technique calorimétrique. -H. Zickendraht. Réceptions radiotélégraphiques avec différents aériens. - Albert Perrier et H. Kamerlingh Onnes. Sur l'aimantation des mélanges d'oxygène et d'azote liquéfiés et l'influence de la distance des molécules sur la susceptibilité paramagnétique. - M. Alder. Magnétisme des alliages métal cuivre. - K. Beck. Sur le magnétisme de cristaux individuels (Ferrite). - A. Einstein. Bases physiques de la théorie de la gravitation. - M. Grossmann. Considérations mathématiques sur les méthodes et les problèmes de la théorie de la gravitation. - Albert Perrier. Un procédé pour rendre la température homogène dans les fours électriques. - Ch.-Eug. Guye. Le principe d'une méthode dynamique de mesure instantanée des forces. - Ed. Guillaume. Les étoiles variables et la théorie de Ritz. - Serge Popow. Sur les raies de séries ultraviolettes du glucinium. - Ed. Sarasin et Th. Tommasina. Constatation d'un phénomèce semblable à l'effet Volta à l'aide de la radioactivité induite.

Auguste Piccard (Zurich). — Perfectionnements de la Tech-

nique calorimétrique.

L'auteur décrit une installation calorimétrique qui sert à déterminer les chaleurs spécifiques des métaux avec la plus haute précision désirable.

Cette installation se compose de :

1º Le four électrique dans lequel le corps est chauffé avant de tomber dans le calorimètre. Ce four est constitué principalement par un tube de quartz vertical portant extérieurement sur 2/3 de sa longueur un enroulement de « nichrome ». Intérieurement il contient un tube massif en argent dont la longueur n'est que de

 $^1/_3$  de celle de l'enroulement. C'est dans ce tube d'argent qu'est placé le corps. On réalise ainsi une très bonne uniformité de tem-

pérature (0,3° C. sur 5 cm. à 500° C., par exemple).

2° Le couple thermo-électrique dont la tension est déterminée par un potentiomètre. La soudure est placée à l'intérieur du corps à une profondeur telle que le couple indique autant que possible la température moyenne du corps dans le cas où l'état de régime se serait pas encore tout à fait atteint.

3° Le calorimètre. Le récipient calorimétrique proprement dit est muni d'un couvercle qui est en contact avec l'eau intérieure sur toute sa surface. Ainsi nous nous mettons à l'abri de l'évaporation sans avoir de masses à température indéterminée. Ce récipient est isolé par une couche d'air puis protégé thermiquement par une grande masse d'eau qui l'entoure de tous côtés y compris le haut. Une petite cheminée seulement est ménagée pour laisser tomber le corps dans le calorimètre. Cette ouverture, ainsi que celle pratiquée dans le couvercle du calorimètre s'ouvrent automatiquement au moment où le corps va tomber et se referment tout de suite après. La dernière doit se refermer assez vite pour empêcher toute projection d'eau hors du calorimètre.

Le contenu du calorimètre et l'eau de protection extérieure sont

agités au moyen d'un moteur électrique et des hélices.

4° Le thermomètre à résistance permet de déterminer à 0,0001° C. près la température du calorimètre, ce qui est suffisant, puisque l'élévation totale de la température du calorimètre est de 1 à 3° C.

Ce thermomètre et le pont pour la mesure de sa résistance ont été construits par Heraeus et par les « Land und Seekabelwerke » sur les indications de l'auteur pour le compte du Laboratoire fédéral d'Essais de Combustibles. M. le professeur Constam, directeur de ce laboratoire, a bien voulu les mettre à la disposition de M. le prof. Pierre Weiss. Ce thermomètre se prête tout particulièrement à la calorimétrie par sa grande sensibilité et par le fait qu'il suit instantanément la température du liquide. Grâce à l'emploi d'un galvanomètre à corde, il est facile de faire quatre déterminations de température à la minute.

M. Alfred Carrard, qui fait actuellement des recherches sur la chaleur spécifique des métaux ferromagnétiques, s'est chargé de la mise au point de toute l'installation. Il y a si bien réussi que dès maintenant l'écart moyen d'une série de déterminations de

leur moyenne n'est que de 0,2 à 0,3 pour mille.

Dr H. Zickendraht (Mulhouse-Bâle). — Réceptions radiotélégraphiques avec différents aériens.

Ces recherches ont été effectuées à la station radiotélégraphique de l'Ecole de Chimie de la ville de Mulhouse. Elles durent être brusquement interrompues par suite de l'intervention de l'Administration des Télégraphes allemands. Aussi ont-elles le caractère de recherches préliminaires.

Le récepteur comportait le dispositif simple bien connu à circuit détecteur apériodique. Le détecteur proprement dit était formé par la combinaison Zincite (Zn O) — Chalcopyrite (Cu² Fe² S⁴), combinaison à fonctionnement sûr et avantageux. Un dispositif simple permettait de trouver rapidement les points de contact les plus favorables et de régler avec précision la pression.

L'intensité du courant, dans le circuit du détecteur, était indi-

quée par un galvanomètre à corde Edelmann.

L'antenne se composait de trois fils de cuivre de 75 mètres de longueur chacun. Ces fils étaient tendus à une hauteur moyenne de 20 mètres au-dessus du sol et trois autres fils prenant contact au milieu de la longueur, conduisaient à la station. La disposition était telle qu'il était possible d'employer comme antenne soit les deux fils extérieurs  $\Lambda$ , soit le fil intérieur I, soit les trois ensemble  $\Lambda + I$ .

A l'aide de courbes de résonnance qui ont permis de tirer tout au moins des conclusions qualitatives, on est parvenu à montrer:

1º De quelle manière la mise en circuit d'éléments différents fonctionnant comme antenne, agissait sur la réception.

2º De quelle manière des conducteurs voisins accordés différemment, agissaient sur la réception.

L'intensité de la réception, de même que l'accord, étaient influencés à un haut degré.

3º Quelle était l'influence sur la réception de la mise à la terre d'une partie de l'aérien. Ceci permit de constater que dans une antenne de navire à trois fils et en forme de T, le conducteur moyen ne jouait qu'un rôle tout à fait secondaire, comme cela avait déjà été signalé.

Toutes ces recherches ont été effectuées avec les signaux horaires et les télégrammes météorologiques quotidiens envoyés à 44 h. 40 par la Tour Eiffel en alphabet Morse.

Enfin, à 500 km. de Paris, les signaux de grande intensité étaient encore perçus distinctement avec une antenne en T située entièrement à l'intérieur d'une maison d'habitation. (Longueur de la partie horizontale : 44 mètres, de la partie verticale : 6 mètres au-dessus du conducteur terrestre). Avec des conditions favorables, on pouvait même reconnaître l'émission musicale. Par un temps pluvieux, la surface humide du toit enlevait à l'antenne une quantité appréciable de l'énergie qui lui était envoyée.

Albert Perrier et H. Kamerlingh Onnes. — Sur l'aimantation des mélanges d'oxygène et d'azote liquéfiés et l'influence de la distance des molécules sur la susceptibilité paramagnétique.

L'auteur rappelle les résultats obtenus dans des recherches antérieures des mêmes auteurs sur l'oxygène pur liquide et solide ; elles donnaient pour la première fois l'exemple d'un corps obéissant à la loi de Curie-Langevin avec une parfaite rigueur dans les conditions ordinaires et au-dessus et s'en écartant de plus en plus à très basse température. Dans le but de chercher l'explication de ces écarts, des expériences avaient été projetées déjà en 4940 sur de l'oxygène liquide dilué dans de l'azote liquide; elles n'ont pu être exécutées que récemment. On peut classer les tentatives d'explication théorique en deux types : actions mutuelles des molécules d'un côté ou effets directs de la température, mais dans l'hypothèse des quanta de l'autre; au premier genre se rattachent les associations et le champ moléculaire 1. Si les actions intermoléculaires existent et ne sont pas une pure hypothèse, on doit conclure qu'en écartant les molécules magnétiques les unes des autres le coefficient d'aimantation spécifique doit changer. Si donc l'expérience n'accuse aucune variation, l'hypothèse d'actions mutuelles ne peut être maintenue. Des mesures ont été faites sur trois mélanges d'oxygène et d'azote liquéfiés dans les proportions approchées de  $\frac{4}{5}$ ,  $\frac{4}{9}$ ,  $\frac{1}{6}$  d'oxygène.

On a fait aussi varier la température au moyen d'un bain d'azote liquide pur. M. Perrier donne ensuite quelques détails sur les dispositions expérimentales spéciales dont ces recherches ont entraîné l'adaptation à des appareils construits pour les mesures antérieures : en particulier la façon de préparer les mélanges à concentration donnée et constante en oxygène malgré la variation de température, le procédé pour rendre le mélange homogène dans l'intérieur d'un équipage mobile sans lien matériel avec l'extérieur et enfermé en outre dans une chambre étanche et réfri-

gérée, etc.

Les résultats numériques qui ne peuvent trouver place dans ce résumé montrent que le coefficient d'aimantation spécifique de l'oxygène augmente considérablement au fur et à mesure que la concentration diminue. Cette augmentation atteint le  $60\ ^0/_0$  environ.

En outre pour une grande dilution le coefficient d'aimantation tend vers le nombre calculé par la loi de Gurie-Langevin à partir de la valeur pour le gaz dans les conditions normales.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Négatif: cf. notice G. Foëx, Soc. Suisse physique, Zürich 1913.

Enfin à l'exactitude des expériences près, les produits  $\gamma.(T+\Delta)$  ont même valeur voisine de celle de  $\gamma.T$  pour l'oxygène gazeux.

On en déduit que les écarts à la loi de Curie peuvent, dans les conditions étudiées, être suffisamment expliqués par un champ moléculaire démagnétisant et aussi que le moment magnétique de la molécule (par conséquent le nombre de magnétons) demeure le même que dans le gaz sous les conditions normales.

Le champ moléculaire varie sensiblement pour les trois mélanges comme la quatrième puissance de l'inverse de la dis-

tance movenne des molécules.

Il ne semble cependant pas que le cas de l'oxygène pur ou presque pur puisse s'expliquer aussi simplement que celui des mélanges; il est possible qu'une certaine polymérisation fasse sentir son influence ou plus probablement qu'on doive admettre que le champ moléculaire dépend de la nature du milieu interposé entre les aimants moléculaires : ces hypothèses sont discutées brièvement et mises en relation avec les résultats récents de Cotton et Mouton sur la biréfringence magnétique des mélanges

En terminant, M. Perrier fait remarquer l'importance particulière des mélanges d'oxygène et d'azote, ces deux corps étant deux éléments dépourvus d'action chimique, l'un paramagnétique, l'autre diamagnétique, miscibles en toute proportion et enfin liquides à très basse température, ce qui permet une interprétation beaucoup plus immédiate que des observations sur des ensembles de

petits cristaux enchevêtrés.

M. Alder (Zurich). — Magnétisme des alliages métal-cuivre. Le texte de cette communication ne nous est pas parvenu.

K. Beck (Zurich). — Sur le magnétisme de cristaux individuels de fer (Ferrite).

Des mesures faites à la température ordinaire sur les surfaces cristallines (400) et (401) ont montré une aimantation notable dans la direction de l'axe quaternaire, une aimantation plus faible dans la direction de l'axe binaire et une aimantation très faible dans la direction de l'axe tertiaire.

Prof. Dr A. Einstein et Dr M. Grossmann (Zurich). — Théorie de la gravitation.

Ces commnications ne pouvant être résumées paraîtront « inextenso » dans un prochain numéro des Archives.

Albert Perrier. — Un procédé pour rendre la température

homogène dans les fours électriques.

Les fours de petites dimensions usités actuellement dans les laboratoires sont presque tous composés d'un novau rigide cylindrique fermé à une de ses extrémités et sur lequel est enroulé le conducteur. Un perfectionnement important, introduit par M. P. Weiss consiste à prendre un noyau de métal bon conducteur de la chaleur. Or, on peut encore améliorer considérablement l'homogénéité de la température, en ajoutant à ces fours un isolement thermique faible, mais d'épaisseur variable d'un point à un autre. M. Perrier indique les résultats donnés par deux fours construits sur ce principe, en enroulant du papier d'amiante en couches de nombre (d'ailleurs très restreint) graduellement décroissant à partir de l'ouverture du four. L'un, construit par M. Aug. Kuenzi, présente vers 500° une température invariable à 1° près sur la moitié environ de son espace intérieur, soit 400 cm³; ce procédé, en quelque mesure inverse de celui de l'enroulement variable à isolement constant appliqué par Curie présente sur lui l'avantage d'une efficacité et particulièrement d'une souplesse beaucoup plus grandes; il est de plus réalisable avec des moyens rudimentaires et pour n'importe quel four déjà existant.

M. le prof. Ch.-Eug. Guye expose le principe d'une méthode dynamique de mesure instantanée des forces, méthode actuellement à l'étude dans son laboratoire.

Soit M la masse sur laquelle agit la force X; on a

$$M \frac{d^2x}{dt^2} = X$$

D'autre part, si cette masse est reliée solidairement à une bobine traversée par un flux  $\varphi$  tel que l'on ait entre certaines limites

$$\varphi = A + Bx$$

(A et B deux constantes; x le déplacement de la bobine par rapport à sa position initiale) la force électromotrice induite, résultant du déplacement de la bobine sera dans ces conditions

$$\frac{d\varphi}{dt} - \mathbf{B} \frac{dx}{dt}$$

Si le circuit de la bobine est fermé, cette f. e. m. donnera lieu à un courant déterminé par l'équation

$$\mathbf{B} \; \frac{dx}{dt} = \mathbf{R}i + \mathbf{L} \; \frac{di}{dt}$$

En choisissant une bobine de petites dimensions et une grande résistance auxiliaire sans self, il est aisé de rendre le deuxième terme du second membre tout-à-fait négligeable vis-à-vis du premier, même pour de grandes valeurs de  $\frac{di}{dt}$  et l'équation se réduit

à

(3) 
$$B \frac{dx}{dt} = Ri$$

(sauf dans le voisinage immédiat de i = 0).

Si nous envoyons ce courant d'ailleurs très faible dans le circuit primaire d'un petit transformateur sans fer, dont le circuit secondaire est relié à un électromètre capillaire, nous aurons pour ce circuit secondaire

$$\mu \, \frac{di}{dt} = e$$

μ désignant le coefficient d'induction mutuelle des deux circuits de ce transformateur, et e la f. e. m. induite.

En différentiant (3) et remplaçant  $\frac{di}{dt}$  par sa valeur déduite de (4), il vient finalement

$$\left[\frac{\mathrm{B}\mu}{\mathrm{R}}\right]\frac{d^2x}{dt^2} = e$$

En comparant cette équation à la relation (1), nous voyons que la f. e. m. secondaire e est à chaque instant proportionnelle à la force X qu'il s'agit de mesurer.

Cette méthode a reçu la forme d'application suivante actuellement à l'étude.

Une petite bobine est suspendue à un fil de caoutchouc entre les pôles d'un puissant électroaimant de façon qu'à la position d'équilibre la direction du flux  $\varphi$  soit dans le plan de la bobine ( $\varphi = o$ ). Pour une variation angulaire  $\alpha$  ( $\alpha$  petit) le flux qui traverse est  $B\alpha$ ; le système satisfait donc à la condition (2).

Cette bobine est fermée par une seconde bobine qui constitue le circuit primaire d'une sorte de transformateur dont le secondaire est en rapport avec un électromètre capillaire très court et très fin dont on observe les mouvements au microscope, en ayant soin de commuter les pôles de l'électromètre à chaque renversement de l'oscillation <sup>1</sup>.

L'emploi de l'électromètre capillaire pour la mesure de la f. e. m. secondaire nous a paru devoir être étudié en premier lieu. D'une

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dans un appareil définitif, il conviendrait naturellement d'enregistrer par la photographie, les mouvements de l'électromètre capillaire.

part, cet électromètre est d'une grande sensibilité et permet d'apprécier des f. e. m. de l'ordre du <sup>1</sup>/<sub>10000</sub> de volt; les énergies en jeu peuvent donc être très faibles. D'autre part, la très petite inertie de la masse en mouvement constitue une condition favorable.

Une étude dynamique de l'électromètre capillaire permettra seule cependant de se rendre compte dans quelles limites de variations de vitesses, ce dispositif mesure la valeur instantanée du couple de torsion du fil de caoutchouc. Les essais se poursuivent en collaboration avec M. Capt qui a bien voulu se charger de cette étude.

Ed. Guillaume (Berne). — Les étoiles variables et la théorie de Ritz 1.

Parmi les étoiles à éclat variable, il en existe une catégorie, les Céphéïdes, qui présentent toutes des propriétés analogues à l'étoile-type & Céphée. Ces étoiles, qui sont des étoiles doubles, ont été étudiées avec soin par M. Luizet, astronome à l'observatoire de Lyon <sup>2</sup>.

4° L'éclat d'une Céphéïde varie d'une manière continue.

2º L'amplitude de la variation, mesurée à l'œil ³, est voisine d'une grandeur stellaire.

3º Le maximum de vitesse radiale, lorsque l'étoile s'approche de nous, tombe sensiblement avec le maximum d'éclat, tandis que le maximum de cette vitesse, lorsque l'étoile s'éloigne de nous, tombe sensiblement avec le minimum d'éclat.

4º La durée de période est courte, en moyenne un jour.

M. Luizet, à l'aide des lois de Kepler et d'une hypothèse sur la constitution de ces binaires, a calculé les éléments des orbites et trouve que les grands axes des ellipses sont tous sensiblement dirigés vers l'observateur.

L'auteur s'est demandé si une hypothèse optique simple ne rendrait pas compte des changements d'éclat observés. Il était naturel d'essayer l'hypothèse de Ritz : une source en mouvement avec une vitesse v communique à la lumière qu'elle émet la vitesse c+v ( $c=300\,000$  km : sec.). Supposons que l'orbite est un cercle dont le plan passe par la ligne de visée et situé à une distance  $\Delta$  de la Terre. La vitesse radiale de l'étoile sera de la forme  $v=v_0$  sin  $\omega$ t. La lumière, partie au temps t arrivera sur la Terre au temps :

(1) 
$$t' = t + \frac{\Delta}{c+v} - t + \frac{\Delta}{c} - \frac{\Delta v_0}{c^2} \sin \omega t.$$

<sup>1</sup> Ce travail paraîtra « in extenso » dans les Archives.

<sup>2</sup> Annales de l'Université de Lyon, I, Fasc. 33, 1912.

<sup>3</sup> Mesurée photographiquement, l'amplitude peut avoir une valeur beaucoup plus grande.

Soit I l'intensité de la lumière émise par la source ; du temps t au temps t+dt, celle-ci émet la quantité de lumière I dt qui parviendra à l'œil de l'observateur entre les instants t' et t'+dt'. L'intensité perçue sera donc :

(2) 
$$I' = I \left| \frac{dt}{dt'} \right| = \left| \frac{I}{1 - K \cos \omega t} \right| \quad \text{avec } K - \frac{\Delta v_0}{c^2} \omega .$$

Les équations (1) et (2) donnent l'en fonction de t' à l'aide de t comme paramètre. Pour avoir l'effet Doppler, il suffit de considérer

$$(3) v' = v_0 \sin \omega t$$

comme fonction de t' à l'aide de l'équation (4).

On voit donc que l'intensité observée I' peut devenir très grande (théoriquement infinie) pour certaine valeur de K. En prenant K de l'ordre de 0,5 on trouve des courbes d'éclats très semblables à celles de  $\xi$  Gémeaux ou RY Cassiopée.

Pour K > 1, on devrait voir quelquefois plusieurs images superposées de l'étoile et d'âges différents. Dans ce cas l'effet Doppler deviendrait très difficile à mesurer, les appareils employés ayant en général une faible dispersion. (De 10 à 30 U.A. par mm sur la plaque photographique. Temps de pose : plusieurs heures. Lignes floues. Vers  $\lambda = 5000$ , une U.A. correspond à peu près à une vitesse de 60 km : sec). Aussi les divergences entre les déterminations de deux auteurs sont-elles parfois considérables <sup>1</sup>.

La comparaison des formules simples données ci-dessus pour les fonctions I' et v', montre que les décalages entre les maximums et les minimums de ces fonctions sont voisins de  $\frac{\pi}{2}$  lorsque

K est petit. Puis à mesure que K augmente, les maximums se rapprochent tandis que les minimums s'éloignent, contrairement à ce qu'exigerait la propriété 3°. Cependant, en prenant au lieu d'un cercle une ellipse à forte excentricité, placée d'une façon quelconque par rapport à la ligne de visée, on peut se rapprocher sensiblement des conditions 3°.

En résumé, l'hypothèse de Ritz offre un moyen simple pour expliquer de grandes variations d'éclat. La précision des mesures actuelles ne permet pas de se prononcer nettement pour ou contre cette théorie.

<sup>1</sup> Pour expliquer certaines anomalies des binaires spectroscopiques, M. D. F. Comstock (Astrophys. Journ. 1910) avait déjà émis l'hypothèse que peut-être la vitesse de la lumière dépendait de la vitesse de la source.

Serge Popow (Kiev). — Sur les raies de séries ultra-violettes du glucinium (Communication provisoire).

Pour trouver l'effet d'un champ magnétique sur les groupes de lignes rapprochées, on étudia le spectre ultra-violet du glucinium à l'aide d'un grand réseau de Rowland et on analysa les raies les plus fortes. On se servit, à cet effet, d'étincelles dans l'air (avec et sans champ magnétique) et de l'arc dans le vide.

On a ainsi trouvé:

1º Que les mesures de Rowland, qui sont les mieux faites, sont, soit qualitativement soit quantitativement, en partie inexactes.

2º Que le spectre du glucinium contient des séries de raies simples, de doublets et de triplets.

3º Les lignes et groupes de lignes suivants appartiennent à des séries :

2348,698; la ligne est certainement simple, ce qui est en désaccord avec les suppositions de Rowland, Exner et Haschek. Le noyau commun de la série principale et de la deuxième série secondaire doivent être des raies simples.

3131,194; 3130,346. Les données de Rowland relatives à ces lignes sont exactes à quelques millièmes d'angströms près. Ces deux lignes forment le noyau commun du doublet de la série principale et du second doublet de la série secondaire. Le représentant du type magnétique  $D_1$  se trouve vers le rouge, celui du type  $D_2$  vers le violet.

3324,487; 3324,219; 2494,960; 2494,532. Les deux groupes donnés comme doublets par Rowland correspondent à des triplets. Ainsi le groupe 3324 correspond au noyau commun de la série principale et au second triplet de la série secondaire. La constitution du groupe comme triplet est particulière. Cependant, il est impossible de le considérer comme un doublet. La distance relative du second doublet, indiquée par Rowland, est inexacte.

Le complexe 2650. Ce groupe est compliqué, la répartition des lignes est à peu près symétrique. La supposition de Rowland que ce groupe est un doublet ne correspond pas aux faits. Il y a en tout cinq lignes, dont deux très faibles. Les lignes forment un complexe de deux noyaux de série : une série de triplets et une série de doublets d'une autre espèce que celles considérées précédemment.

Comme résultat général des recherches, on peut dire que les séries, exprimées à l'aide des fréquences, ne possèdent une structure géométrique déterminée que jusqu'à un certain poids atomique. Il peut alors arriver qu'un groupe se transforme en un groupe plus simple, par exemple un triplet en un doublet.

A côté des raies du glucinium, il y avait encore le doublet fondamental du bore (série principale et série secondaire), celui-ci constituant une impureté. (2497,821, 2496,867 d'après Rowland). Pour le bore, la composante  $D_1$  se trouve vers le violet et la composante  $D_2$  vers le rouge.

Ces recherches ont été effectuées à l'Université de Tubingue, et l'auteur se fait un devoir de remercier le directeur, M. le prof.

Paschen, pour ses précieux conseils.

Ed. Sarasin et Th. Tommasina (Genève). — Constatation d'un phénomène semblable à l'effet Volta à l'aide de la radioactivité induite.

Voir plus loin, p. 284, au Compte rendu des séances de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève.

# COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

### SOCIÉTÉ DE PHYSIQUE ET D'HISTOIRE NATURELLE DE GENÈVE

### Séance du 8 mai 1913

- E. Penard. Observations sur un infusoire du genre Cothurnia. Th. Tommasina. Sur le mouvement absolu, le repos apparent et la relativité des vitesses et des trajectoires.
- E. Penard. Observations sur un infusoire du genre Cothurnia.
- M. Penard donne une description sommaire de l'espèce et de son enveloppe caractéristique et fournit en outre des renseignements sur les phénomènes de division, sur l'activité du jeune individu pourvu d'une ceinture ciliée et sur la nouvelle enveloppe que se construit ce jeune individu. Ces observations feront l'objet d'un mémoire détaillé.

M. Th. Tommasina. Sur le mouvement absolu, le repos apparent et la relativité des vitesses et des trajectoires. — Quaranteseptième Note sur la physique de la gravitation universelle.

Comme le principe de relativité, appliqué aux phénomènes optiques et à la vitesse de la lumière, a amené les mathématiciens à s'occuper de la physique de la gravitation, avec les défauts d'interprétation mis en évidence dans mes dernières Notes de cette série, et comme leur tendance actuelle est d'appliquer le même principe à toute la physique, je crois utile de présenter quelques considérations sur les caractéristiques expérimentales des états de repos et de mouvement et sur la relativité des valeurs de toutes nos mesures.

On appelle absolue une vérité qui est telle indépendamment de quoi que ce soit, partout et toujours, de façon que rien ne peut faire qu'elle ne soit pas. On doit envisager de la même manière le caractère absolu du mouvement. Un mouvement est absolu quand rien ne peut faire que pendant que nous le constatons il puisse ne pas être un mouvement. C'est le cas de tous les mouvements qui

sont réels et non pas purement apparents. La physique est la science de l'étude des phénomènes qui peuvent être considérés comme des modes de mouvement. Or, tous les mouvements de la physique moléculaire sont certes absolus, de façon qu'on peut affirmer que tous les modes de mouvement qui sont censé produire un phénomène physique quelconque sont absolus parce que réels. En astronomie, au contraire, tous les mouvements que l'on observe et que l'on mesure ne sont pas les mouvements vrais, de façon qu'il faut imaginer et calculer ces derniers; on les traite donc d'une manière abstraite, selon les lois de la mécanique, autant au point de vue cinématique qu'au point de vue dynamique, pour établir des trajectoires et des vitesses; conséquemment on leur attribue la relativité. On pose le problème des mouvements relatifs, appelant ainsi les mouvements qui se passent dans un système par rapport à un observateur placé dans un autre système fixe ou en mouvement. On ne s'occupe donc pas du phénomène physique particulier, du mouvement vrai tel qu'il est réalisé, car il est impossible de l'établir dans l'ordre de grandeur des séries astronomiques.

En dynamique théorique on a une loi des mouvements relatifs formulée ainsi : Quand un système de points matériels se meut dans l'espace d'un mouvement de translation, si une force agit sur l'un des points en particulier, le mouvement relatif que la force imprime à ce point dans le système, est indépendant du mouvement général du système; ce mouvement relatif est donc le même que si le système était en repos. Cette loi devrait suffire pour montrer que les mouvements que nous constatons directement à l'aide de nos appareils sont bien réels et absolus du moment qu'ils ne sont pas influencés par le mouvement du système qui nous transporte dans l'espace. Pourtant, on admet, au contraire, qu'il nous est impossible de constater un mouvement absolu parce qu'il nous faudrait l'établir à l'aide d'un repère en repos absolu, lequel nous manque. Or, cette conclusion n'est pas légitime, car, pour considérer un repère comme fixe il suffit que son mouvement ne joue absolument aucun rôle sur le mouvement que l'on veut constater. Mais, de tels repères fixes, nous en avons autant que nous en voulons, d'après la loi même, des mouvements relatifs, que nous venons de citer. Nous nous occupons ici du phénomène physique, et non pas du mouvement abstrait, ce phénomène existe indépendamment de l'observateur, donc indépendamment aussi des mouvements de ce dernier; le mouvement phénomène n'est donc jamais relatif. Tous les mouvements qui se passent dans ma montre sont des mouvements absolus, car, mes mouvements, ceux de la Terre et ceux du Soleil, ainsi que tous les mouvements que je peux faire subir à ma montre, ne changent

en rien la nature et les caractéristiques des mouvements que les différentes parties de son mécanisme exécutent; je ne puis donc pas leur attribuer de la relativité. Or, il en est ainsi des mouvements qui constituent le substratum vrai de tous les phénomènes physiques.

Si on ne pouvait constater le mouvement que par rapport à un autre mouvement il serait admissible de l'appeler relatif, comme en dynamique théorique, il faudrait d'ailleurs ajouter à quoi et non pas le qualifier de relatif tout court. Mais nous constatons et jugeons le mouvement par rapport à ce qui est en repos réel relativement à l'activité que nous pouvons ainsi constater et mesurer. Quand on mesure la chute de potentiel en fonction du temps d'un champ électrostatique à l'aide d'un électroscope à lunette micrométrique, la constatation et la mesure du mouvement lent des deux feuilles d'aluminium, dont l'écartement, de la tige isolée qui leur sert de support, diminue, n'est-elle pas la constatation d'un mouvement absolu? Peut-on l'appeler un mouvement relatif? relatif à quoi serait-il? Certes, si du mouvement, en tant que mouvement, nous passons à considérer la valeur de sa mesure les choses changent. En effet la mesure d'un mouvement est toujours une mesure de vitesse, de façon qu'on peut définir la vitesse comme étant la mesure du mouvement. Or toute mesure n'est autre qu'un rapport numérique entre deux quantités, dont l'une est prise comme unité. Toute mesure est par là relative, donc nous ne pouvons établir ou connaître que des vitesses relatives, et il en est de même des trajectoires. Une vitesse absolue n'a aucun sens, de même qu'un mouvement non absolu. Voilà une conclusion logique et un langage correct. Il n'en est pas ainsi, quand on conclut, comme on le fait généralement, que tout mouvement d'un système est relatif parce qu'il faut le rapporter à un autre système, et qu'on ajoute qu'on ne peut pas constater d'une manière absolue le mouvement d'un corps. L'exemple que nous avons cité suffit pour démontrer que cette conclusion est erronée. On voit que, bien que nous ayons besoin d'un repère au repos pour constater un mouvement, et bien que le repos ne soit jamais absolu, le repère peut être tel que le mouvement qu'il possède en réalité ne joue aucun rôle et ne modifie en rien la certitude de la constatation qui est faite par son aide. Tel est le cas pour l'état de repos de la tige de l'électroscope qui sert de point fixe pour la mesure de l'écartement des feuilles; personne ne peut douter de l'écartement réel de celles-ci.

On a cru pouvoir conclure du fait d'un repos relatif à celui correspondant d'un mouvement relatif. C'est un raisonnement faux. Etre en repos relatif, signifie n'être qu'en repos apparent, signifie reconnaître qu'en réalité on est déplacé, on est transporté

avec le corps sur lequel on se trouve en repos. Si donc le corps qui nous porte est réellement en mouvement, notre déplacement avec lui, bien qu'en repos sur lui, est un mouvement absolu et

non pas relatif.

Même le caractère d'apparence confirme notre distinction. En effet, il est évident que si le repos apparent est un vrai repos relatif, au contraire le mouvement purement apparent n'est qu'une simple illusion, qui ne peut certes prendre le qualificatif de mouvement relatif. Ainsi, par exemple, le mouvement apparent journalier du Soleil n'est ni absolu, ni relatif, puisqu'il n'existe pas, tandis que la rotation de la Terre, qui est la cause de cette apparence, est un mouvement réel et absolu. Il ne faut donc pas parler de mouvements relatifs, mais de mouvements réels absolus ou de mouvements purements apparents, on ne doit attribuer la relativité qu'aux états de repos et aux vitesses, celles-ci étant les mesures du mouvement ne sont que des valeurs, donc, des rapports numériques. Or, le rapport est la constatation même de la relativité, mais cette relativité certaine n'est ni une découverte, ni une hypothèse moderne, elle est le principe logique qui sert de base à toute connaissance scientifique. Il y a là un axiome que l'on peut formuler ainsi: Tout mouvement vrai est absolu, tout repos n'est qu'apparent, toute vitesse est relative, car nous ne pourrons jamais connaître la vitesse vraie, absolue, d'aucun mouvement de translation, ni sa trajectoire vraie, absolue, qui est sa forme.

### Séance du 5 juin

J. Carl. Sur une anomalie dans la segmentation de certains Diplopodes. — Th. Tommasina. Pierre Prevost et la théorie corpusculaire gravifique de Le Sage.

Dr J. Carl. Sur une anomalie dans la segmentation de

certains Diplopodes.

L'auteur signale certains dédoublements unilatéraux de segments, qu'il a observés chez des Diplopodes exotiques appartenant aux genres Epistreptus Silv. et Rhinocricus Karsch. Le segment en question est simple et semblable à tous les autres sur un côté du corps, mais dilaté et dédoublé sur le côté opposé, le côté gauche, par exemple, où on distingue deux pores et deux sillons annulaires, séparant chacun un prozonite d'un métazonite; aux deux pattes du côté normal correspondent quatre sur le côté anormal du dit segment. Or, fait intéressant, le premier ou deuxième segment suivant présente une anomalie tout à fait semblable, mais intéressant le côté opposé à celle du segment antérieur, donc dans notre cas le côté droit du segment. Ainsi la première anomalie est compensée par la seconde, qui rétablit l'équilibre des deux côtés du corps, si bien que celui-ci apparaît à première vue symétrique et droit.

Il y a sans doute entre ces deux anomalies de même nature un rapport de cause à effet; l'une d'entre elles serait primaire et aurait amené l'autre, qui serait secondaire par rapport à elle. Pour s'en rendre compte, il suffit d'admettre qu'à la suite d'une cause externe, comme par exemple un traumatisme, la morsure d'un reptile ou un coup de bec d'un oiseau, un segment se soit fendu sur un côté et que par un processus de régénération chaque moitié ait rétabli un segment complet sur le côté en question. Or l'intercalation d'un demi-segment sur un côté aura comme conséquence une brisure de l'axe longitudinal du corps et l'impossibilité pour l'animal de se diriger vers un point donné. Le Diplopode fera des efforts pour redresser l'axe de son corps, efforts qui produiront une tension longitudinale sur le côté opposé à l'anomalie primaire: cette tension s'exercera surtout sur les segments voisins du segment dédoublé et amènera à son tour le dédoublement unilatéral d'un de ces segments et l'apparition de deux nouvelles pattes. De cette façon, l'inconvénient qui résultait de l'anomalie primaire au point de vue de la locomotion (à cause de la brisure de l'axe du corps et du nombre inégal des pattes sur les deux côtés du corps) est supprimé par une action mécanique découlant de l'anomalie primaire même.

Voilà donc une explication purement mécanique d'un phénomène qu'une certaine école de biologistes aurait peut-être ramené à des forces mystérieuses de la nature vivante et rangé dans la catégorie des auto-régulations. Il est vrai que notre explication admet, comme prémisse, un pouvoir régénérateur assez développé chez ces Diplopodes, quoiqu'ils n'aient pas encore fait l'objet d'expériences à cet égard et quoique leur carapace, très dure à l'état adulte, semble être un obstacle à la régénération des segments. Mais il est fort probable que les phénomènes régénérateurs se produisent à l'époque des mues. On peut également admettre que les deux anomalies se produisent chez l'animal jeune à l'extrémité postérieure du corps, près de la zone de prolifération, et soient chassées vers l'avant en suite de l'intercalation de nouveaux segments. Dans les cas que j'ai eus sous les yeux, elles avaient en effet

leur siège dans la moitié postérieure du corps.

M. Th. Tommasina. — Pierre Prevost et la théorie corpusculaire gravifique de Le Sage. — Quarante-huitième Note sur la physique de la gravitation universelle.

On va inaugurer aujourd'hui, en présence des délégués de plusieurs Académies d'Europe, le buste du physicien genevois Pierre Prevost, à l'Université, qui a succédé à l'ancienne Académie où il

fut professeur de toutes les parties de la philosophie, comme il le déclare lui-même dans la préface de son ouvrage en deux volumes Essais de philosophie ou Etude de l'esprit humain, dont nous voulons reporter ici quelques lignes qui nous semblent aptes à mettre en évidence le caractère du savant et du philosophe, ainsi que l'esprit de son enseignement. Cette préface se termine ainsi : « Peut-être me permettra-t-on de dire que ce cours a été soumis à l'épreuve de l'enseignement : que ce livre n'est point un simple projet, mais qu'il est destiné à servir de texte à des leçons réelles, qui se répètent chaque année et dans lesquelles je traite toutes les parties de la philosophie. Il y a plus de dix ans que je l'enseigne à Genève publiquement, plus de vingt ans que je l'ai professée ailleurs : toute ma vie j'en ai fait mon étude. On m'assure que ce mot a pris dans ces derniers temps une acception nouvelle. Personne ne peut empêcher qu'un signe ne change d'objet, qu'un son ne réveille une idée, qu'un mot enfin ne prenne un certain corps. Mais pour moi je déclare que je n'entends celui de philosophie que dans le sens que je lui ai donné dès ma jeunesse, et dont il me sera impossible de jamais me départir ; que j'y attache l'idée d'une science très respectable, fort utile, qui n'a en vue que la vérité et le bonheur des hommes ; et qu'en laissant chacun maître de parler comme il veut, j'espère aussi qu'on me permettra d'user de la même liberté et d'employer les mots tels que je les ai trouvés dans ma langue, à l'époque où j'ai appris à penser 1 ».

Dans une annotation, au bas de la page qui précède celle que je viens de citer, on lit: « A la suite du second volume on trouvera trois mémoires de feu G.-L. Le Sage sur la méthode. Occupé de la revision et de la publication prochaine des manuscrits de ce philosophe, avec qui j'ai eu des précieuses liaisons d'amitié, j'ai cru pouvoir enrichir cet ouvrage de quelques-unes de ses pensées. C'est un emprunt que je lui fait pour que le public en jouisse : et lorsqu'il en sera temps je m'empresserai d'acquitter cette dette, en réunissant ces fraqments aux autres ouvrages du même auteur ». J'ai souligné cette dernière citation parce qu'elle montre l'amitié et la grande estime de Pierre Prevost pour l'inventeur de la théorie corpusculaire de la gravitation, ce qui est d'ailleurs confirmé par les soins avec lesquels Prevost a, non seulement, publié plusieurs manuscrits scientifiques de Le Sage, mais même une grande partie de sa correspondance avec des savants et philosophes tels que Euler, Lambert, Charles Bonnet, Bailly, Clairaut, La Condamine, d'Alembert et Boscowich; la faisant précéder par une biographie

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pierre Prevost, Essais de philosophie ou Etude de l'esprit humain. Imprimeur J.-J. Paschoud à Genève, An XIII, p. 24.

très belle qui nous fait faire une connaissance intime avec le génial auteur de l'hypothèse des corpuscules ultramondains.

Prevost et Le Sage ont défendu pendant toute leur vie la théorie de l'émission de la lumière contre celle des ondulations. Le Sage devait forcément défendre l'émission parce qu'elle pouvait expliquer l'origine de ses corpuscules ultramondains, tandis que la théorie des ondulations la rendait par trop arbitraire, comme le lui avait fait observer aussi, avec une rude franchise, Euler 1. Pour Prevost cette défense était tout à fait naturelle puisqu'elle s'accordait avec l'hypothèse du fluide calorique qu'il n'a jamais voulu abandonner. En effet dans son ouvrage «Du calorique rayonnant», après avoir reconnu que « plusieurs grands physiciens pensent qu'il n'y a aucun fluide particulier auquel le mot calorique soit applicable et que la chaleur doit être produite par les mouvements intestins des molécules des corps 2 », il ajoute : « Je propose de concevoir le calorique comme un fluide particulier. Je représenterai le rayonnement de ce fluide comme une émission, et jamais comme une ondulation. Je crois cette conception et cette représentation plus conformes qu'aucune autre à la nature des choses, et fondées sur les principes les plus sains de la physique générale. Mais si ceux qui pensent autrement substituaient des ondes à une émission, ils réussiraient peut-être à adapter à leur opinion les explications que je donne des phénomènes de cette classe. Je ne souhaite pas qu'ils l'entreprennent, parce que je suis persuadé que ce serait traduire un langage clair et naturel en un langage obscur et artificiel 8 ».

Or aujourd'hui que la chaleur mode de mouvement est admis par tous, c'est le langage de Le Sage et de Prevost qui nous paraît abstrus précisément à cause de l'intervention continue de leurs fluides impondérables. Mais, étant donnée la clarté du langage de Prevost au point de vue littéraire, et la précision de son raisonnement philosophique d'une logique scrupuleuse et toujours correcte, on pourrait dire parfaite, nous pouvons établir le sub stratum mécanique de tous ses fluides à l'aide d'images modifiées d'après nos hypothèses actuelles. Prevost définit le calorique « ce fluide discret participant de la nature des fluides élastiques " » et dans une autre annotation quelques pages plus loin :

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pierre Prevost, Notice de la vie et des écrits de G.-L. Le Sage de Genève. Imprimeur J.-J. Paschoud à Genève, 1805, p. 384.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Pierre Prevost, *Du calorique rayonnant*. Imprimeur J.-J. Paschoud à Paris et à Genève, 1809, p. 6.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> *Ibid.*, p. 8.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Deux Traités de Physique mécanique, publiés par Pierre Prevost comme simple éditeur du premier et comme auteur du second. Genève, J.-J. Paschoud, imprimeur, 1818, p. 240 et p. 246.

«...rien n'engage à attribuer la même construction et la même porosité aux particules des fluides secondaires, par exemple aux molécules lumineuses ». Il nous faut observer que Prevost considérait comme fluide primaire unique le fluide gravifique de Le Sage 1, c'est-à-dire le milieu universel rempli des corpuscules perpétuellement agités par leur translation rapide en ligne droite et provenant de toutes les directions. Les chocs de ces corpuscules non élastiques font graviter les molécules ainsi que tous les corps que celles-ci constituent. Mais en plus des molécules des corps pondérables, il y a en outre celles des fluides impondérables, calorique et lumière, qui par rapport au fluide gravifique sont appelés fluides secondaires. Or, nous pouvons envisager les fluides impondérables comme des images cinétiques et énergitiques, qui ne seraient en réalité que des modifications mobiles d'un milieu unique, constitué par l'activité des corpuscules de Le Sage. Supposons dans un tel milieu un corps incandescent, ses molécules vibrent de façon à produire de la chaleur et de la lumière. Le fluide calorique est l'état du milieu en tant qu'il transmet des vibrations de l'ordre calorifique, si on considère comme des molécules particulières ces modifications vibratoires systématisées transmettant de proche en proche cet ordre de vibrations. Si au contraire une portion du fluide se déplace avec ses molécules on a le calorique rayonnant et l'équilibre mobile de Prevost, mais il faut ajouter et de Le Sage, car voici le texte exact de la conclusion avec laquelle Prevost termine son premier livre du second Traité: « Quoi qu'il en soit, je m'en tiens à ces remarques, presque entièrement historiques, sur le sujet du calorique; et l'on voit qu'elles ont essentiellement pour but d'établir que la théorie de l'équilibre mobile, et toute la constitution du catorique rayonnant, qui est la base de cette théorie, ne sont au fond que des corollaires de la théorie des fluides discrets de Le Sage, et par conséquent de sa théorie plus générale des corpuscules ultramondains 2 ». Il ne faut pas oublier que le volume qui contient ces lignes, que j'ai souligneés, a paru après les autres ouvrages de Prevost, en 1818, quinze ans après la mort de Le Sage et treize ans après le volume Notice de la vie et des écrits de Le Sage. Il est donc juste de ne pas oublier le nom de Le Sage en ce jour où l'on glorifie celui de Pierre Prevost.

Je place les noms de Le Sage et de Prevost dans la liste des précurseurs de la théorie mécanique de la gravitation, donc de sa physique, c'est la raison de l'introduction de cette note dans ma série. Pour montrer combien Prevost désirait le triomphe de la

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Loc. cit., p. 224.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ibid, 2<sup>d</sup> Traité, livre I, p. 240.

théorie de Le Sage, je veux encore rapporter le dernier paragraphe de la Préface du volume que je viens de citer : « J'ai eu récemment occasion de rencontrer, dans un court séjour à Londres et à Paris, des physiciens éminents, dont les uns se sont prêtés de la manière la plus équitable, à ce genre de discussion; et les autres. avec qui je n'ai pas eu occasion de l'entreprendre, ne m'ont pas laissé douter de leurs dispositions vraiment aimables et philosophiques à cet égard. C'est donc avec confiance que je soumets cet essai à leur jugement; sûr que, s'ils daignent s'en occuper, il ne peut qu'en résulter pour moi une solide instruction. Qu'il me soit permis de nommer ici quelques-uns de ces physiciens dont je viens de louer les dispositions et de qui j'attends le jugement avec espérance. A Londres, le Dr Wollaston m'a prêté une oreille attentive. A Paris, j'ai été encouragé à publier cet ouvrage par MM. Laplace, Biot, Arago, Ce dernier, dont il me semble que les opinions se dirigent dans un sens opposé à celui de l'émission, et à qui je n'ai pas dissimulé mon attachement à ce système, non seulement m'a témoigné le désir de voir paraître l'écrit dont je lui faisais connaître le but, mais a été jusqu'à me faire parvenir les offres les plus obligeantes pour en favoriser l'impression. Je dois aussi des remerciements du même genre à MM. Fourier et Maurice, l'un et l'autre membres distingués de l'Académie des sciences 1 ». Prevost conclut en rappelant que les hommes les plus célèbres du siècle précédent, les Euler, les Lambert, les Boscowich, accordaient à Le Sage beaucoup d'estime et que J.-A. De Luc a rendu constamment hommage à son génie.

### Séance du 3 juillet

Ed. Sarasin et Th. Tommasina. Constatation d'un phénomène semblable à l'effet Volta à l'aide de la radioactivité induite. — E. Brinner. Sur le rôle des atomes comme facteurs de la vitesse de réaction.

MM. Ed. Sarasin et Th. Tommasina. Constatation d'un phénomène semblable à l'effet Volta à l'aide de la radioactivité induite.

La théorie du contact, tant combattue au début, tant discutée toujours, se dresse encore, non vaincue, devant les physiciens d'aujourd'hui. Une foule de savants, on pourrait dire tous les physiciens, tellement la liste est longue, ont étudié le sujet à tous les points de vue, théoriques et expérimentaux; on a découvert des faits nouveaux, mais on n'a pas avancé d'un pas vers la solution définitive de la question. De tous les essais pour démontrer que

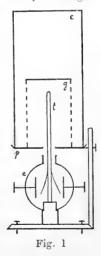
<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Deux Traités de Physique mécanique, etc. Préface, p. XXXIX.

l'électricité de contact peut être expliquée par un état électrique spécifique des métaux, aucun n'a donné jusqu'ici un résultat établissant l'existence certaine de cet état et de son intervention exclusive dans le phénomène. La solution du problème s'est toujours heurtée à une difficulté insurmontable, celle d'éliminer d'une manière absolue toute action chimique. En effet, comment éviter, dans un contact même instantané entre deux métaux, la présence et l'action chimique possible d'une couche gazeuse adhérente aux surfaces, avant et pendant le contact, surtout étant donnée la petitesse de l'effet mesurable. Même en opérant dans un gaz considéré comme inerte ou dans le vide pneumatique il y a toujours l'intervention possible des gaz occlus. Et nous laissons de côté une foule d'autres actions qui peuvent intervenir, surtout des actions thermiques, ou même de celles purement mécaniques.

Cependant on a aujourd'hui l'avantage de pouvoir utiliser les récentes découvertes, comme celle de la radioactivité, et les théories, auxquelles cette dernière ainsi que d'autres importantes constatations ont donné naissance. Or, ces vues nouvelles, qui aboutissent à une théorie électrique de la matière, modifient complétement les hypothèses précédentes sur la nature du phénomène chimique qui est considéré désormais en son essence comme physique parce qu'électrique. Alors, la question se trouve simplifiée; on pourrait croire qu'elle disparait, mais il n'en est pas ainsi, elle ne fait que changer

d'aspect et d'étendue. L'aspect nouveau consiste dans le rôle que l'on doit attribuer au phénomène de la plus ou moins rapide, de la plus ou moins facile oxydation des surfaces métalliques, non pas à cause de l'action chimique qu'elle constitue, mais en tenant compte de sa fonction en tant que couche superficielle diélectrique.

Nos recherches nous ont amenés à reconnaître l'intervention d'un tel phénomène. Aussi nos résultats expérimentaux et nos explications ont donc pour but d'établir qu'avec le phénomène électrospécifique de l'état que nous appellerons de facile oxydation, intervient la nature plus ou moins diélectrique des couches superficielles oxydées. En nous réservant de donner plus de détails dans un Mémoire prochain, nous indiquons sommairement les dispositifs



et les faits nouveaux que nous croyons utile de signaler dès à présent.

Si on place dans l'enceinte métallique c de l'appareil connu d'Elster et Geitel, pour l'étude de la radioactivité induite (Fig. 4),

des cloches grilles g ou des cylindres métalliques creux et troués, en renfermant ainsi la capacité t de l'électromètre e dans une cage de Faraday reliée par le support métallique p à l'enceinte, et si l'on entoure l'intérieur de celle-ci avec une feuille métallique radioactivée, on constate les faits que voici:

1. Quand la cloche grille ou l'écran troué est du même métal que la feuille radioactivée on n'a qu'une seule courbe de la désactivation, si on donne successivement à l'électromètre des charges de l'un puis de l'autre signe (Fig. 2 et 3).

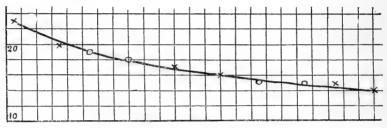


Fig. 2

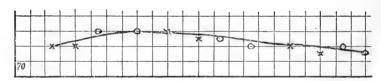


Fig. 3

- 2. Quand la cloche grille et la feuille radioactivée ne sont pas du même métal, en alternant de la même manière les signes de la charge, on a toujours deux courbes de la désactivation, c'est-à-dire que la valeur de la vitesse de la décharge change selon le signe de la charge de l'électromètre.
- a) Si la feuille radioactivée est en cuivre ou en laiton, et l'écran troué en zinc ou en aluminium, la dissipation des charges négatives se fait plus lentement, de façon que la courbe des décharges positives reste toujours plus élevée que celle des négatives pendant tout son parcours (Fig. 4).
- b) Si la feuille radioactivée est en zinc ou en aluminium, et l'écran troué en cuivre ou en laiton, c'est, au contraire, la dissipation des charges positives qui se fait plus lentement, aussi c'est la courbe des décharges négatives qui reste toujours au dessus de l'autre (Fig. 5).

Nous avons en outre constaté que pour la production des effets

a et b il suffit que l'écran et la feuille activée soient reliés par un mauvais conducteur quelconque entre eux ou avec le sol. La nature du métal de la tige t de l'électromètre ne semble jouer aucun rôle, en ne produisant aucune modification décelable.

Les diagrammes ci-dessus ont été obtenus en portant en ordonnées les chutes de potentiel en 2 minutes, que l'on mesure succes-

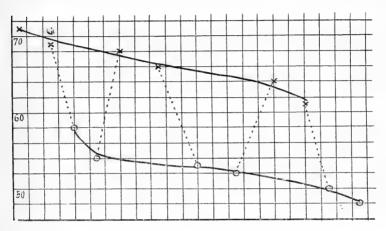


Fig. 4

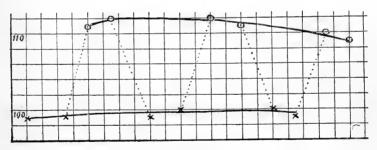


Fig. 5

sivement en fractions de division de l'échelle micrométrique de l'électroscope, et en abscisses les temps, c'est-à-dire les minutes auxquelles les mesures ont été lues.

En rapprochant ces résultats des anciennes séries électrospécifiques des métaux établies d'après leurs expériences, par Volta, Seebeck et Péclet, dans lesquelles le zinc se trouve à l'extrémité électropositive suivi par Pb, Sn, Cd, tous métaux à couche superficielle oxydable à l'air instantanément et plus ou moins profondément, tandis que le cuivre se trouve à l'autre extrémité, celle électronégative suivi par Ag, Pt et Au, presque point oxydables dans les mêmes conditions, on voit que notre phénomène se manifeste de la même manière que l'effet Volta. Or, dans nos précédentes expériences, faites pour étudier l'effet Elster et Geitel, nous avions constaté un dédoublement analogue à notre effet b, actuel, avec la courbe négative plus élevée, lorsqu'on radioactivait un fil conducteur recouvert d'un vernis lisolant, et que cet effet était d'autant plus marqué que la couche de vernis était plus épaisse. G'est cette constatation ancienne qui nous a fourni l'explication de l'actuelle. Dans l'état spécifique de facile oxydation, nous donnons une importance très grande sinon exclusive à la transformabilité de la couche conductrice superficielle en une couche diélectrique constituée par l'oxyde.

Entre les séries spécifiques de l'effet Volta il y a celle d'Auerbach qui, ayant étudié aussi l'aluminium, le place avant le zinc, ce fait est confirmé par les résultats de nos recherches actuelles. Or, l'aluminium est parmi tous les métaux celui dont la couche d'oxyde est la plus isolante et cette couche se reforme immédiatement dès qu'on l'enlève.

Dans nos expériences il faut un écran pour qu'il y ait dédoublement de la courbe de désactivation; cela semble démontrer que la vitesse de déplacement des ions, et probablement aussi des électrons, joue un rôle dans le phénomène que nous avons étudié. Il faut donc que la couche superficielle modifie les vitesses et par son absorption aussi la quantité des ions et des électrons émis. Nous pensons que cette modification intervient également, autant lorsqu'un métal se trouve immergé dans un liquide, dans un gaz ou dans l'air ordinaire, ionisés par une action quelconque, que lorsqu'un champ électrostatique se produit par la simple mise en contact instantané de deux métaux isolés; comme par exemple, le zinc et le cuivre.

Notre hypothèse explique pourquoi deux métaux qui se trouvent aux extrémités opposées de la série de Volta produisent un effet plus sensible que celui d'un quelconque des couples intermédiaires.

M. E. Briner. — Sur le rôle des atomes comme facteurs de la vitesse de réaction.

Une communication précédente 1 a montré la nécessité de tenir compte de la dissociation des molécules en atomes dans l'équi-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Arch Sc. phys. et nat. t. 35, 1913, p. 82. Voir également Comptes-Rendus de l'Acad. des Sc., t. 155, 1912, p. 1149.

libre des systèmes homogènes gazeux aux températures élevées. Dans la progression des systèmes chimiques vers leur équilibre les atomes jouent également, comme étapes intermédiaires, un rôle important qui nous paraît commencer bien au-dessous des températures auxquelles leur concentration est appréciable et doit figurer dans l'équilibre. Pour concevoir le mécanisme qui donne naissance aux atomes à ces températures, il suffit de faire appel aux théories cinétiques et de remarquer qu'à chaque température l'énergie cinétique des molécules est une movenne, de même que l'énergie cinétique des atomes dans les molécules. En d'autres termes, dans une masse gazeuse les molécules ont toutes espèces de température, dont la répartition autour de la moyenne peut être calculée par la relation de Maxwell. Les molécules plus chaudes subiront la dissociation correspondant à leur température, d'où successions continuelles de mises en liberté et de recombinaisons des atomes.

Pour fixer les idées, considérons une masse de vapeur d'iode à la température de 500°, on peut estimer à  $^1/_{100}$  environ la proportion des molécules dont la température est supérieure à 4300°; or, à 1300°, les  $^2/_3$  des molécules d'iode sont dissociées en atomes. Attribuant alors à ces atomes un rôle essentiel dans les réactions, on écrira comme suit, par exemple, la réaction de formation de HI à partir des éléments :  $J_2 \rightarrow 2J$ ,  $H_2 \rightarrow 2H$ ,  $H + J \rightarrow HJ$ . Ce mécanisme paraît rationnel  $^1$  car l'affinité de l'atome H pour l'atome I est bien plus grande que celle de la molécule  $H_2$  pour la molécule  $H_2$  (Chaleur de formation de HI à partir des atomes : 83Cal; à partir des molécules : 1,5Cal)  $^2$ .

Comme première application, ces considérations peuvent fournir un point de départ théorique à la recherche d'une relation entre la température et la vitesse de réaction. Sur ce point les principes de la thermodynamique seuls ne peuvent rien nous apprendre ; ils n'envisagent en effet que l'état final, sans faire intervenir le mécanisme intime de la réaction. Or c'est ce mécanisme qu'il importe de spécifier pour apprécier l'effet produit sur la vitesse de réaction par un changement déterminé. Pour tenir compte du rôle joué par la concentration des atomes dans la réaction, il suffit de procéder comme l'on fait Arrhénius et Ostwald pour formuler l'acti-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> C. R., loc. cit.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Il est à remarquer que ce mode de concevoir la formation des molécules des combinaisons lève l'objection que les énergétistes ont faites à la nature statistique de l'équilibre chimique qu'ils prétendaient inconciliable avec la formation de combinaisons endothermiques par élévation de température. Or, ainsi que nous l'avons montré précédemment, à partir des atomes toutes les molécules sont exothermiques.

vité chimique des ions dans les solutions: On admettra que l'aptitude à se dissocier en atomes des constituants d'un système gazeux est une caractéristique de la vitesse de réaction, ce qui conduit à prendre la constante d'équilibre, soit la constante de dissociation comme facteur mesurant également la vitesse.

Pour un composé ou un élément dont la molécule fournit 2 atomes par dissociation, la constante de dissociation est représentée par:

$$\mathbf{K} = \frac{x^2}{(1-x)^v}$$

(x coefficient de dissociation, v volume occupé par la molécule gr.). Faisant varier la température, la vitesse de réaction variera comme la concentration des atomes, soit comme la constante K, et les variations de cette dernière étant soumises à la formule de Van't Hoff, on ramènera ainsi la résolution d'un problème de cinétique chimique à celle d'un problème d'équilibre. Si Q est la chaleur de formation de la molécule à partir des atomes, les variations de la vitesse avec la température seront données par:

$$\frac{\mathrm{dln}K}{\mathrm{d}T} = \frac{Q}{RT^2} \text{ , } \ln K = - \ \frac{RT}{Q} + \text{const.}.$$

Q ainsi que nous l'avons montré est une quantité essentiellement positive <sup>1</sup>. Ces deux expressions donnent une interprétation physique simple du fait que les constantes de vitesse sont, comme les constantes d'équilibre, des fonctions exponentielles de la température et que leur coefficient de température diminue avec l'élévation de celle-ci. Si ces formules indiquent bien le sens général du phénomène, nous ne croyons pas qu'elles puissent servir telles quelles à des calculs numériques exacts, car dans un système gazeux les réactions sont toujours de nature assez complexes à cause des influences perturbatrices exercées par les parois du récipient <sup>2</sup>. Néanmoins, aux températures très élevées, qui sont caractérisées par des actions perturbatrices relativement moins importantes, on pourra peut-être appliquer ces relations, plus ou moins complétées par des termes correctifs, au calcul de Q à partir du coefficient de température de la vitesse de réaction. Un calcul de

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> C. R., loc. cit. Si Q, comme il est d'usage, désigne la chaleur de formation à partir des molécules, ces expressions perdent évidemment leur sens cinétique, Q pouvant être négatif.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Briner, J. Chim. phys., t. 10, 1912, p. 129.

ce genre<sup>1</sup>, effectué en utilisant ces relations sans changement, nous a fourni des valeurs de la chaleur de formation de NO (à partir des atomes) comprises entre 250 et 300 Cal, qui n'ont rien d'invraisemblable, étant donné les affinités énergiques des atomes d'azote.

Outre cette application, la prise en considération des atomes permet d'interprêter simplement tout un ensemble de faits. Tels sont l'activité des corps à l'état dit naissant; les phénomènes catalytiques provoqués par certains métaux formant avec les éléments gazeux <sup>2</sup> des combinaisons instables qui se détruisent en libérant des atomes; le pouvoir catalytique des corps poreux, puisque, selon J. Duclaux, <sup>3</sup> ceux-ci réalisent localement <sup>4</sup> des températures et des pressions bien supérieures à la moyenne; l'adsorption des gaz dans les métaux qui, d'après Sieverts <sup>5</sup> doit se faire à l'état d'atomes. Dans nos vues, ces derniers étant continuellement fournis par le mécanisme indiqué, il n'y a rien d'étonnant à ce que les échanges par adsorption entre les phases solide et gazeuse s'adressent sélectivement aux atomes plutôt qu'aux molécules non dissociées, ce qui explique du même coup l'activite chimique des parois métalliques.

Enfin, partant de ces considérations, un corps gazeux sera d'autant plus inerte chimiquement que, toutes choses égales, il fournira moins d'atomes; son inertie dépendra, en d'autres termes, de la stabilité de sa molécule, soit de l'affinité des atomes les uns pour les autres. Cette interprétation cinétique de l'inertie nous paraît plus acceptable que celle qui consiste à l'attribuer à un frottement chimique mal défini. Elle permet en particulier de rendre compte de l'inertie remarquable de l'azote aux températures peu élevées: les molécules de ce gaz étant très stables ne donneront que peu d'atomes si les températures ne sont pas très élevées. A ce point de vue, cette inertie de l'azote ne peut être comparée à celle des gaz rares de l'atmosphère (hélium, néon, argon, etc.), pour lesquels c'est l'atome même qui est dénué d'affinité chimique.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nous avons fait usage des vitesses de décomposition dues à Jellinek. Z. anorg. Chem., t. 49, 1906, p. 229.

 $<sup>^2</sup>$  Le platine pour les oxydations, le nickel et le palladium pour les réductions, et peut-être l'osmium et l'iridium dans la fixation de l'azote à l'état de  $\mathrm{NH}_3$  par le procédé de Haber et Le Rossignol.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> C. R., t. 152, 1911, p. 1176 et t. 153, p. 1217.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> S'inspirant d'idées analogues, G. Baume. Arch. Sc. phys. et nat., t. 33, 1912, p. 425, propose de considérer comme catalyseurs physiques ceux qui opèrent à la façon des agents physiques comme la pression et la température.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Sieverts. Ber., t. 46, 1913, p. 1238.

Les considérations développées dans cette communication¹ et dans la précédente montrent qu'en s'inspirant du double point de vue cinétiste et énergiste, on arrive à une conception d'ensemble des phénomènes chimiques en système homogène gazeux, conception qui est d'accord avec les lois de la mécanique chimique et aussi, nous semble-t-il, avec notre sens chimique.

<sup>1</sup> Elles sont déjà exposées dans une communication faite à l'Association des élèves des Lab. de Chim. tech. et théor. de l'Université de Genève. Voir Annuaire 1912 de cette association, p. 48.

# BULLETIN SCIENTIFIQUE

### PHYSIQUE

E. Muret et P.-L. Mercanton. Les variations périodiques des Glaciers des alpes suisses, 33<sup>e</sup> rapport, 4912, extrait de l'Annuaire du S. A. C., 48<sup>e</sup> année, Staempfli, édit., Berne 4943.

Pour la première fois depuis que paraît ce rapport annuel, ses auteurs ont dû se résigner à le publier sans avoir à leurs côtés le principal promoteur des études glaciaires en Suisse, le très regretté F.-A. Forel. Aussi le commencent-ils par une très intéressante notice de M. Mercanton sur l'œuvre glaciologique de Forel, qu'ils font suivre d'une liste bibliographique des 63 notes, rapports, mémoires, etc., publiés par lui sur les phénomènes glaciaires.

Quant aux renseignements recueillis par les auteurs de ce rap-

port, ils les résument comme suit :

10 Enneigement des régions supérieures des glaciers: 1912 a été pour nos montagnes, aux altitudes élevées, pour le collecteur glaciaire en particulier, une année d'enneigement fortement progressif. Cela tient plus encore au déficit de chaleur estivale qu'à

l'abondance des précipitations de l'hiver.

2º Crue ou décrue des glaciers: La tendance à la crue qui s'était manifestée en 1910 et qui avait disparu en 1911, à la suite du merveilleux été de cette année là, a recommencé à se manifester en 1912 et avec plus d'intensité qu'auparavant, ensuite sans doute de l'été déplorablement humide et froid qui a fait la caractéristique de l'année.

Alors qu'en 1909, onze glaciers, en 1910, dix-sept glaciers et en 1911, trois glaciers seulement offraient des symptômes de crue, nous en avons cette année vingt-trois dans ce cas, dont douze en crue douteuse, neuf en crue probable et deux en crue certaine, soit les deux langues du glacier du Firnälpeli dans le canton

d'Obwalden.

F.-A. Forel. Les Lacs, publié par H. Walser et Léon-W. Collet, Bibliographie nationale suisse, fascicule IV, 3a. Berne, Wyss, édit., 4943.

Comme le disent MM. Walser et Collet dans l'avant-propos de la publication que nous signalons ici, « la bibliographie des lacs de la Suisse devait être le dernier fruit du travail de l'incomparable naturaliste qui s'est éteint l'été dernier dans la personne de F.-A. Forel ».

L'admirable activité scientifique de notre ami et dévoué collaborateur ne s'est arrêtée qu'avec la mort et il a employé les derniers mois de sa vie à dresser le répertoire des recherches faites par d'autres et par lui-même dans ce beau champ de la limnologie qu'il a ouvert à la science.

C'est ce répertoire que nous donnent aujourd'hui deux de ses élèves munis de ses dernières instructions. Il est divisé en deux catégories: programmes d'études, description générale, cuvette des lacs, leur sol, ses mouvements, formation et disparition des bassins lacustres, régime et hydrométrie, correction des lacs et régularisation de l'émissaire, seiches, vagues et courants, vents et précipités atmosphériques, chimie de l'eau des lacs, température, congélation, transparence et couleur, mirages, iris et autres phénomènes optiques, acoustique, biologie, faune profonde, plankton, flore et phénomènes dus à la vie végétale.

Telle est l'énorme variété de sujets qui ont donné lieu à 4350 notes publiées par plus de 400 auteurs différents et ont été toutes répertoriées et classées par Forel.

### CHIMIE

F. Kehrmann, E. Havas et E. Grandmougin. Sur les bases colorées des matières colorantes quinone-imidiques. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges. T. 46 (1913) p. 2431-2138; laboratoires de chimie organique de l'Université de Lausanne et de l'Ecole de chimie de Mulhouse.)

Une série de recherches, dans le détail desquelles nous ne pouvons pas entrer à cette place, ayant pour but de chercher à expliquer la manière de se comporter des bases des matières colorantes basiques quinone-imidiques, a conduit les auteurs aux conclusions suivantes: les matières colorantes de la série des safranines et des thiazines possèdent la structure o-quinoïdique que leur a assignée Kehrmann; il en est de même des bases assez fortes et correspondantes azoniums et thiazoniums, insolubles

dans l'éther. Ces bases, lorsqu'elles ne sont pas per-alcoylées, se transforment facilement avec élimination d'eau dans les bases iminiques correspondantes, solubles dans l'éther, qui ne doivent pas être considérées comme des anhydrides de structure o-quinoïdique, mais bien comme des dérivées p-quinoïdiques. Elles s'hydratent en se transposant en bases azoniums et thiazoniums correspondantes, qui sont stables; cette transposition s'opère également sous l'influence des acides. Les combinaisons peralcoylées, parmi lesquelles celles de la forme des azoniums ou des thiazoniums sont très stables, se comportent différemment. La transformation en base iminique s'opère avec élimination d'un groupe alcoylé, de telle sorte qu'il se forme une base iminique moins riche d'un groupe alcoylé. On ne peut donc pas, en agitant avec de l'éther la solution alcaline de la matière colorante, retirer la base intacte, comme cela était le cas avec les combinaisons non per-alcoylées dont il a été question plus haut. Ces phénomènes pourraient être utilisés par les chimistes analystes. Il résulte en outre de ces recherches un fait important, c'est que la séparation que l'on établit généralement entre les formes o- et p-quinoïdiques n'existe pas en réalité; ces deux formes ne représentent, en quelque sorte, que des états limite entre lesquels les combinaisons se meuvent d'un côté ou de l'autre. La combinaison prend dans certaines conditions déterminées la forme qui lui convient le mieux. C'est donc exactement le même phénomène que celui qu'on observe chez d'autres composés tautomères dont la forme est influencée d'une manière importante par les conditions extérieures.

Les auteurs poursuivent le même genre de recherches dans la série des oxazines.

# MESURES DU COURANT ÉLECTRIQUE

### PASSANT DE L'ATMOSPHÈRE A LA TERRE

faites à Fribourg
par M. le prof. Gockel

### AOUT 1913

Houre	λ_	$\lambda_{+}$	$\lambda_+^{\mathrm{q}} = \lambda_+^{\mathrm{q}}$	P. G.	Courant	
				7 Août		
7 h. 30 m.		_	_	77	- 1	couvert, brumeux
8 h. 30 »	80	91	1.14	340	194	» »
9 h. 30 »	76	89	1.17	140	78	» » .
10 h. 30 »	85	98	1.15	118	72	» <b>»</b>
11 h. 30 »	88	90	1.02	114	67	» <b>&gt;</b>
12 h. 30 s.		_		118	_	» >>
1 h. 30 »	81	95	1.12	100 - 222	1	» »
2 h. 30 » 3 h. 30 »	73	67	0.92	98	50	couvert, calme
5 n. 50 » 4 h. 30 »	79 75	81 82	$1.02 \\ 1.09$	101	54	» »
5 h. 30 »	70	73	1.09	114 $102-150$	60	couvert, bise
6 h. 30 »	67	76	1.13	90	43	» »
7 h. 30 »	-	_	1.10	94	40	" " » »
8 h. 30 »	74	82	1.11	78	41	» »
9 h, 30 »	_			_		» »
10 h. 30 »	_	_		114		» »
'			1	0 4 4		
				8 Août		
7 h. 30 m.	32	33	1.03	137	30	couvert, brumeux
8 h. 30 »	48	54	1.13	131	44	» »
9 h. 30 »	79	80	1.01	96	51	>> >>
10 h. 30 »	79	84	1.06	95	52	» »
11 h. 30 »	89	93	1.04	97	59	couvert
12 h. 30 s.			_	_	_	»
1 h. 30 »			_			>>
2 h. 30 »	106	114		73	53	>>
3 h. 30 »	113	117	1.03	81	61	
4 h. 30 »	124	123	0.99	80	66	``
5 h. 30 » 6 h. 30 »	135	152	1.12	77	73 77	>>
6 h. 30 » 7 h. 30 »	128 119	$\frac{150}{132}$	1.17	83 67	55	»
8 h. 30 »	119	152	1.11	07	99	couvert, calme
9 h. 30 »	45	94	2.09	104	48	» »
0 11, 00 %	30	0.1	2.00	101	10	

### Abréviations .

 $\lambda-=$  conductibilité par ions négatifs en unités électrostatiques  $\times$  10<sup>6</sup>  $\lambda+=$   $\longrightarrow$   $\longrightarrow$  positifs  $\longrightarrow$   $\times$  10<sup>6</sup> P. G. = gradient du potentiel en volt par mètre. Courant vertical, en unités électrostatiques  $\times$  10<sup>8</sup> =  $(\lambda-+\lambda+)\times$  P. G.

### OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

### FAITES A

## L'OBSERVATOIRE DE GENÈVE

PENDANT LE MOIS

### D'AOUT 1913

- Les 1, 2, 3 et 4, rosée le matin.
- le 5, rosée le matin ; orages à 3 h. 40 m. et 4 h. 10 m. du soir, pluie de 4 à 5 h. du soir ; éclairs dans la soirée.
  - 6, arc-en-ciel à 7 h. du matin ; petite pluie dans la matinée, de 1 h. 30 m. à 4 h. 30 m. du soir et de 7 h. 50 m. à 9 h. du soir.
  - 8, rosée le matin.
  - 9, pluie de 7 h. à 10 h. du matin et de 2 h. à 4 h. du soir.
  - 10, pluie dans la nuit.
  - 11. faible rosée le matin.
  - 12, pluie dans la nuit et de 7 h. du matin à 3 h. du soir.
  - 13, rosée le matin.
  - 14, pluie à 7 h. du soir.
  - 15, brouillard le matin.
- les 16 et 17, légère rosée le matin.
- le 19, orage à 8 h. du soir; forte pluie dans la nuit.
  - 20, pluie intermittente de 7 h. du matin à 7 h. du soir.
  - 21, forte rosée le matin.
- les 23, 24, 26, 27 et 28, rosée le matin.
- 1e 29, orages à 6 h. 10 m., 9 h. 15 m. et 11 h. du soir; pluie et grêle à 6 h. 15 m. et 11 h. du soir.
  - 30, pluie à 7 h. du matin ; éclairs dans la soirée.
  - 31, rosée le matin.

# GENEVE - AOUT 1913

-			
PLUIE	Nombre d'heures	: : : : : : : : : : : : : : : : : : :	ş
P <sub>L</sub>	Hauteur 24 h.		51.5
Durée	d'inso- lation	- 382- <b>4</b> 0-000-000-000-000-000-000-00-00-00-00-0	273.5
	Moy.		3.7
NEBULOSITÉ	9 p.		3.7
NEBU	1 b.	N N N N N N N N N N P 2 x 2 x N N N N O + C N O 4 N N O C C C C C N N N N O + C N O C 7 N N O C C C C C C C C C C C C C C C C C	3.8
	7 h.	**************************************	÷.2
	Vit. may.		3.51
	Dominant Vit. may.	NNE. 1 NNE. 1 SSW. 1 SS	
VENT	9 h.	NXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX	
1	1 h.	NNE. 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	
	7 h.	NNB. 1 NNW. 1 NSS. 2 NNW. 1 NSS. 3 NSS. 4 NSS. 3 NSS. 4 NSS. 4	
	нариб Мах.	# 4 8 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	
+	Вакоонарик Міп.   Мах.	8 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	
ярикиодк 700mm	Coycine Ecart av. 8 Obs. la norm.		- 0.43
HOSPITÉRIC	Moycine 8 Obs.	######################################	27.23
ION ATMO	9 h.		27.28
Pression	1 b.	# 82 2 3 2 2 8 8 8 2 2 8 8 8 2 2 2 2 2 2	27.11
	7 h.		27.55
Jour	mois		Mois

# GENÈVE - AOUT 1913

,	. 1	1	=	_		-		_					-		-	_					-	-	-			-			_			-	
Limni-	mètre	mm.	1000	1635	100	1615	LOSS	logo	1660	1630	1605	1630	1655	1645	1635	1640	1630	1665	1665	LONG	1710	1715	1725	17.10	1730	07:7	1735	1735	1740	1730	1715		1680
Temper, du Rhone	Ecart avec	0 0	7 7 0 0		? ÷	> ?; - +	2 000	- L.S	7. O I	×.0 1	į	- 6.3	1 x:	7. T	€	e: ?? 1	x. 1		- 1.3	S.0.1	- 1.3	1.0 -	10.1	- 0.1	-	- 0.1	+ 0.5	+ 1.0	+ 1.5	+ 2.1	+ 2.3	1	- 1.38
Tempér.	Midi	2 2 2 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5 5		6.01	10.01	0.01		0.71	0.8	1×.c	1	12.5	0.11	17.0	16.5	16.5	17.0		17.5	18.0	17.5	0.8	18.0	18.5	1	× .	0.6	19.5	0.03	- 6.0%	20.2	1	17.93
	Max.	9		2.5	5.	1	33	06	36	<u>.</u>	06	3	9.0	63	6	ž.	83	33	06	æ.	S.	ž.	95	91	3		Ĉ,	06	16	33	60	X X	
0	Min.	to.	2 -	. (·	90	35.	30	×	9	55	Ţ	13	ī	20	6.1	17	46.	갂	95	2.5	61	-19	000	÷	×.	22	200	61	53	500	30	0 <b>f</b> :	
ATION EN	Moyenne   Ecart av.   8 Obs.   la norm.	3	2	···	- 1		+11	? ¿	1	× +	0	+ +	08+	+ 1	સ ∓	က +	0	<b>-</b>	+ 4	1	+17	0	+ 3	3)	٦٠ ١٠	ж <del>1</del> -	ლ +		≈ +	x +	<del>-</del>	6 -	+ 3
FRACTION DE SATURATION	Moyenne 8 Obs.	33	S S	7:7	9.9	133	Ž	67	65	17	0.0	<u> </u>	9.0	17	3%	<u> </u>	2	7	£	33	$\frac{x}{\infty}$	7	13	2	2	2	:9:	9.	9.	7	20	0.5	1:2
THON D	9 h.	2.9		5 13	<u> </u>		96	61	63	85	13	Z.	33.	6:0	<u>5</u> .	0:0	97	33	× (-	ĝ.	66	0.0	<u>x</u>	69	9	23	Si C	£	$\frac{1}{2}$	K K	22	75	76
FRA	1 h.	Ę.	2 5	999	=	38	1.7	<u>10</u>	Ģ	61	EG SG	N.	ĉ;	.e	99	<u>18</u>	56	5.0	61	Š	=	ž.	6.5	Ē.	200	:G	0.7	<u></u>	0.0		≅	? <del>;</del>	55
	7 h.	7	1 X	x.	70	7.1	32	200	3	80	76	£	26	3	X	ž.	ŝ	?) %	X	36.	:00:	$\tilde{x}$	÷	8.	??	33	· C	 	<del>-</del>	Z,	ee ee	( <del>2</del> )	
	Max.	0 2.64	2 2	. 50 . 50 . 10	× × ×	29.3	21.5	19.6	%0.x	18.4	6:08		S. X.	x	16.3	6.0≈	≈.0≈	20.7	. I ×	23.0	21.3	6.13	0.55	- St	%0°.		₹	×.	25. G	36.0	27.3	456.0	133.91
	Min.	011	7 01	10.0	6.11	11.3	13.7	12.0	0.°c	10.3	10.3	1-	1.5.5 .5.5.5	11.8	X.	<del>-</del> †.	6.9	?? .∵	G. G.	1.1.0	0	23.5	0.6	5.5	: G	0.9	13.5	12.1	es es	0.14	16.5	+1.1.9	411.79
RE	Ecart avec	° C	1 - 5	- 1.39	+ 1.03	+ 0.72	- 1.38	71.3	- 3.7.1	- 4.71	- 3.05	37 × 32 1	- 2.79	- 1.55	- 62.39	6F.8	- 3.97	- 3.43 -	10.5 −	+ 0.06	- 0.71	0.30	1.73	+ 1.21	× +	+ 2.39	16.1	+ 2, 23 + 2, 23	+ 2.79	+ 3 10	+ 3.81	+ 3.0-1	- 0.69
EMPERATURE	Moyenne 8 Observ.	117 95	17.59	17.31	19.70	19.35	17.21	16.08	1.1.76	13.74	15.35	15.53	15.50	16 68	12.88	14.61	I.1.06	11.53	15.85	17.87	17.02	17.45	15.81	18.69	20.37	19.69	18.75	19.34	19.80	20.31	20.61	+19.74	+17.22
TE	в h.	70 70 710	=		_	_	_			12.3	1.1.1	16.5	15.7	15.0	131	15.2	15.0	15.1	18.2	× :	16.5	16.4	16.5	20°3	20.5	20.4	19.5	0.02	20.1	21.2	1.61	+18.1	+17.27
	1 h.	1. 1.6+	0.00	21.2	25.5	28.1	18.2	18.5	18.6	17.3	19.3	≈.0≈	16.3	19.0	15.6	18.1	19.1	19.3	18.5	22.5	20.9	21.2	20.5	× 0. %	20.02	21.9	80.8	22.0	4.83	2.1.2	20.4	+25.2	481.25
	7 h.	+16.3		15.0	15.9	16.1	17.5	15.5	11.4	13.3	14.3	11.5	14.0	15.9	11.2	11.4	20.00	11.4	13.1	16.7	5.51	0.0	X : X :	2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 : 2 :	10.0	10.1	10. 1.	6.71	16.9	1.7.1	- X	+16.7	+14.82 +21.25
Jour	mois a		0	. co	4	50	9	2	x	ာ	01	Ξ.	3;	e :	Ξ,	15		17	x;	61	20	12	23 6	233	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	020	200	7.7	x 3	25	000	31	Mois

### MOYENNES DE GENÈVE. — AOUT 1913

Correction pour réduire la pression atmosphérique de Genève à la pesanteur normale : - 1- 0 mm .02. — Cette correction n'est pas appliquée dans les tableaux.

Pression	atmosphérique	:	700 mm	
----------	---------------	---	--------	--

	1 h. m.	4 h. m.	7 h. m.	10 h. m.	1 h. s.	4 h. s.	7 h. s.	10 h. s.	Moyennes
	mm	min	mm	mm	mm	1010	101101	10.01	393 881
l™ déc.	25.75	25.74	25.91	25.94	25.65	25.40	25.45	26.10	25.74
2° »	27.84	27.78	27.89	27.89	27.49	27.06	27.24	27.76	27.62
3° »	28.46	28.55	28.75	28.81	28.10	27.38	27.56	28.28	28.24
Mois	27.39	27.39	27.55	27.59	27.11	26.66	26.77	27.41	27.23

### Température.

	0	0	0	0	0	0	0	0	0
l'e déc.	<b>†13.19</b>	+12.42	+14.94	+18-17	†21.01	+20.78	+18 90	+15.58	+16.87
2e »	11.63	10.82	13.13	16.34	19.06	19.58	17.91	15.15	15.45
3e »	15.49	14.38	16.24	19.93	23.45	23.84	21.38	18.43	19.14
Mois	±43.50	±12.60	+14.82	118.20	+21.25	121.48	+19 46	+16.45	+17.22

### Fraction de saturation en 0/0.

-	38	89	86	69	54	56	68	80	74
~ "									
2° » 89	39	92	89	76	64	60	69	82	78
lre décade 8	34	86	80	64	52	53	62	76	70

Dans ce mois l'air a été calme 344 fois sur 1000.

Le rapport des vents 
$$\frac{\text{NNE}}{\text{SSW}} = \frac{72}{40} = 1.80$$

# Moyennes des 3 observations $(7^h, 1^h, 9^h)$

		221111
Pression atmo	sphérique	27.31
		3.9
	7+1+9	+17°.78
Température	3	
remperature	$\frac{7+1+2\times9}{}$	+17°.65
	4	•
Fraction de sa	aturation	73 º/o

### Valeurs normales du mois pour les éléments météorologiques, d'après Plantamour :

Press. atmosphér. (1836-1875)	mm 27.66
Nébulosité (1847-1875).	4.7
Hauteur de pluie (1826-1875).	80mm.4
Nombre de jours de pluie. (id.).	10
Température moyenne (id.).	+17°.91
Fraction de saturat. (1849-1875).	71 %

### Observations météorologiques faites dans le canton de Genève Résultats des observations pluviométriques

Station	CÉLIGNY	COLLEX	CHAMBESA	CHATRLAINE	SATIONY	ATHENAZ	COMPENIÈRES
Hauteur d'eau en mm.	69.9	57.6	65.7	66.7	44.2	66-7	59.8
Station	VEYRIER	OBSERV	VATOIRE	COLOGNY	PUPLINGE	JUSSY	HRRMANCE
Hauteur d'eau en mm.	41.1	51	1.5	41.4	i		70.0

Insolation à Jussy: h.

## OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

FAITES AU

### GRAND SAINT-BERNARD

PENDANT LE MOIS

### D'AOUT 1913

Les 1, 11, 12, 14, 18, 19, 20, 24 et 29, pluie. 7, 9, 12, 13, 14, 15, 18, 19, 20 et 21, brouillard. 13, 14 et 25, forte bise.

le 30, fort vent.

# GRAND SAINT-BERNARD - AOUT 1913

a a				I mession at most memore	OOG TOO	-				V E.N.		1	NEB	NEBULOSITE	67	rime	Nel ge
	7 h.	1 h.	9 h.	Moyenne 3 Obs.	Ecart av. la norm.	BAROGRAPHE Min.   Max.	вагие Мах.	7 h.	1 h.	9 h.	Dominant	ıt 7 h.	1 h.	9 h.	Moyenne 3 Obs.	Hauteur (2± h.)	Hauteur (24 h.)
	mm.	nım.	mm.	mm.	nım.	mm. 66 4	mm.	エン	NE.	NE	N N	10		10	x	mm.	cm.
_	69.1	69.4	69.1	₹ 69 2.69	+ 0.3	68.0	69.4	NE.	NE.	1 NE.	NE.	2	3)	0	-		
_	68.6	68.1	68.5	68.4	- .0.	0.89	68.9	NE.	INE.	INE.	I NE.	1 7	9	0	71	:	:
_	68.0	68.3	68.5	68.3	9.0 -	0.80	68.5	NE.	1 NE.	1 NE.	INE.	) (	~	0	_		:
_	68.0	68.1	67.2	67.8	- 1.1	00.5	68.3	NE.	INE.	I SW.	oll NE.	0	-	O	-71	0.0	:
_	1.69	64.7	65.4	65.1	ا دن دن	64.7	66.5	SW.	1 811.	ZZ	1.81.	6,	10	+	X:	13.0	:
	6.4.9	65.1	65.3	65.1	က္	64.8	65.3	NE.	NE.	INE.	NE.	10	·-	0.7	O 1	•	:
_	64.6	64.8	04.7	64.7	?; + +-	64.2	64.9	Z.	NE.	L NE	NE.	+	.0	→,	ia :	:	:
_	63.7	63.x	65.1	64.2	7.4	63.6	65.4	Z.	INE.	I NE.	NE.	× :	9	=	÷ 1	:	:
_	65 8	66.8	68.3	67.0	- 1.9	65.4	68.4	ZE.	INE.	NE.	ZZ.	6 -	رن ارن	_	ic ·	:	:
		0.69	70.1	69.5	+ 0.3		70.1	SW.	1 8 11.	I SW.	0 8 11.		10	9	7	13.0	:
_		68.8	68.5	68.89	0.0	68.3	8.69	SW.	1 SW.	NE.	1 SW.	1 10	10	10	10	13.5	:
_	8.79	68.1	67.4	67.8	- 1.0	67.0	68.3	NE.	I NE.	2INE.	3 NE.	2 10	01	10	10		:
_	0.00	65.8	65.6	65.8	9.6	65 6	0.70	NE.	INE.	2 NE.	3 NE.	30 30	10	10	10	3.1	:
_	65.6	65.6	66.3	65.8	0.8 -	65.6	66,3	NE.	NE.	I NE.	1 NE	1 10	0	10	1-	:	:
_	65.2	66.1	67.4	66.2	- 2.6	65.1	67.5	NE.	I NE.	I NE.	ONE.	2	7	0	≈	:	:
_	67.6	68.6	69.4	68.5	- 0.2		69.5	NE.	0 NE.	ONE.	l calme	0	0	0	0		:
-	69.7	70.07	20.8	70.2	+ 1.5		20.8	SW.	I SW.	2 SW.	2 SW.	7 8	7	10	·o	2.1	:
	70.3	70.07	.9.69	70.0	+ 1.3	68.8	20.02	ZE.	1 8 11.	I SW.	1.81.	1 10	10	10	10	10 0	:
_	67.8	0.89	68.2	68.0	- 0.7	67.8	68.8	SW.	0 NE.	1 NE.	o calme	<i>3,</i>	10	10	]c	7.1	:
_	67.9	69.5	70.0	69.3	9.0 +	67.9	70°.3	NE.	2 NE.	2 NE.	NE	5	23	<u></u>	1-	:	:
	70.9	71.6	71.4	71.3	+ 2.7	70.8	71.6	NE.	NE.	INE.	I NE.	0	0	0	0	:	:
	71.5	71.4	71.8	71.6	+ 3.0	71.4	71.8	NE.	1 81.	I SW.	0 var.	0	_	0	0	•	
-	71.6	71.6	73.0	72.1	+ 3.6	71.5	73.0	NE.	181.	INE.	INE.	ç; 	_	0	-	1.0	:
	72.6	7:3.4	73.7	73.2	+ 4.7	73.5	x. Fi	ZE:	ONE.	3 NE.	ONE.	1	7	<u> </u>	?	:	:
	73.7	71.4	74.6	74.2	+ 5.8	13.1	74.6	NE.	ONE.	1 NE.	0 calme	)	ಣ	0	_	:	:
_	73.4	73.5	73.2	73.4	+ 5.0	72.6	74.0	NE.	I NE.	INE.	I NE.	3 1	50	0	⊙}		
	71.7	71.1	70.7	71.2	+ 2.9	70.0	73.6	NE.	ONE.	O NE.	0 calme	)	<b>-</b>	0	0		:
_	9.69	69.3	8.89	69 2	6.0 +	67.8	70.0	NE.	1 SW.	NE.	I NE.	10	50	lo	<u>1</u> -	6.4	:
	66.3	66.8	0.89	0.73	- 1.2	66.3	68.3	SH.	1 SW.	4 SW.	1 SW.	10	7	10	x		:
_	68.4	69.1	70.0	69.3	+ 1.0	68.2	70 1	SW.	0 NE.	I NE.	0 calme	)	-	0	0		:
Mois	68.30	08.61	69.04	68.68	+ 0.28							4.9	4.9	1.0	0.1	38.35	
_																	

# GRAND SAINT-BERNARD - AOUT 1913

	. 1	Ī	_:	-	-		_	_	-						_	-	_	_		_		-	-	-	_	_	_		_			_			1	
	Max.	_	100	3	20 0	00	20.	689	06	100	001	1.	100	Z.	?.	100	100	100	100	86	67	92	90	93	100	98	88	20	24	68	78	T	88	30	95	
EN 0/0	Min.	_	7.1	25	0 10	00	0	36	62	3 25	3 3	3	62	55	30	85	100	86	10	55	25	F.9	0.0	7.4	65	37	12	16	45	35	0	36	47	10	36	
FRACTION DE SATURATION	Moyenne 3 Obs		88	69	30.5	20	63	54	30	2 5	7 .	20	95	~~ %	64	95	100	66	11	107	54	1.7	85	₹%	1-6	55	7.5	99	7.5	51	62	56	75	000	7.1	7.5
N DE S	9 h.		989	7.	0 5	00	23	61	2	300	0 0	250	100	98	62	100	100	100	76	- T-S	58	20	98	ŝ	66	56	27	20	0S	F9 ·	69	61	200	2	88	80
FRACTI	1 h.		11	10	2 10	200	25	×	33	Ē	# ? <del>-</del> ?	9	76	71	-91	65	100	86	55	0.0	20	7.	88	75	7-8	50	52	99		43	57	Ŧ	62	ic	500	67
	7 h.		100	7.1	10/2	0 ;	F.9	5.4	735	100	100	70	5	20	83	36	100	100	100	08	7.0	7.0	SS	22	98	59	88	55	75	47	65	67	22	96	75	7.9
	Maximum		× 50	7	101	12.1	12.7	13.0	00	: °	) ) ;	P.0	4.1	8.9	10.0	5.6	7.5	0.5	, 7C	6.4	11.3	10.3	8.0	7.3	6.9	10.01	11.8	11 0	13.7	16.0	15.8	16.8	20	T 01	+ 12.0	+ 9.67
	Minimum	-	0.+ +		0.0	0.0	0.9	6.2	3		T - 7 - 7		- 0.4	0.0	4 2.0		T 0.7	- 0.6		0.0	+ 3.1		8.00	×.	3.0	0.3	2 1	7.1	6.3	0.6	10.1	8.6	000	10	4.6	+ 4.01
R	Ecart avec la normale		7,0	+	7.0	+ 1.3		+ 1.9	-	7 . 6	ا ن ن ن	1 0 0	6.4 -	6.6 -	F.0 -	- 2.7	90	10	2 -	- C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	+ 1.7	+ 1.5	7.0 +	+ 0.3	≈ ≈ 1	9.0 +	7.0	3,3	+ 4.1	+ 5.9	+ 6.5	+	+	6 6 7	+ 1.9 +	+ 0.36
TEMPÉRATURE	Moyenne 3 Observ.	0	+ 6.0			0.0	ಣ್ಣ	∞°.∞	7C	0.0	1.0	c. %	T. T	₹.	5.0	3.5	2.4	0.7	6	2.5	2.7	7.5	6.7	e. 3	3.6	6.4	7.7	0.8	9.7	11.4	12.0	19.51	6 6	7 7	+ 7.1	+ 6.34
	9 heuros	c	+ 6.3		) =	F.,	9.2	8.5	7 (5)			+ 2.9		+ 1.4	7.0	3,4		1.2	0	000	000	80.00	7.8	6 2	3,2	7.4	8.6	8.6	80.80	10.1	10.2	12.1	0 2	0 9	4 7.2	+ 5.92
	1 heure	0	+		2 <	0.11	12.4	10.4	0	) 10 ) 10	0.0	×.+	3.0	5.4	8.6	33	8	9	000	1.	8.0	6.5	6.3	6.2	3.7	0.6	9.6	10.2	12.6	14.6	14.8	15.6	12.3	0 0	+ 9.4	+ 8.32
	7 heures		+ 4.2	- - - -	٠٠ ٠٠	1.0	00.	6.3	99			1.0 -		0.5	2.0	33.7		9.0		† 0 +		8:4	5.9	6.3	4.0	2.9	8.4	7.8	2.8	0.0	11.1	00	7.6		+ 4.8	+ 4.79
Jour	du mois	-	_	0	ء ڊ	0	-11	10	9	3 (	- (	œ	6	10	11	12	23	7	10	9.	17	18	19	20	25	25 25	53	£8	25	26	27	80	66	30	31	Mois

### MOYENNES DU GRAND SAINT-BERNARD. — AOUT 1913

Correction pour réduire la pression atmosphérique du Grand Saint-Bernard à la pesanteur normale : — ()<sup>mm</sup>.22. — Cette correction n'est pas appliquée dans les tableaux.

Pressi	lon atm	osphériq	Fraction de saturation en $^{\rm o}/_{\rm o}$					
	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne	7 h. m.	1 h. s.	9 h, s,	Moyenne
I <sup>re</sup> décade	66.47	66.62	67.41	66.74	79	68	84	77
2e »	67.79	68.00	68.33	68 04	85	73	84	81
3e »	70.69	71.03	71 44	71.05	73	60	73	69
Mois	68.39	68.64	69.04	68.68	79	67	80	75

### Température. Moyenne. 7 + 1 + 97 h. m. 1 h. s. + 5.44 +7.72+ 4.55 +5.22 $1^{\text{re}}$ décade + 4.054.63 -2 e 2.975.804.88 4.558.11 8.79 8.62 44.45 3e 7.12+ 6.24 +6.34+ 4.79 +8.32+5.92Mois

Dans ce mois l'air a été calme 183 fois sur 1000.

Le rapport des vents 
$$\frac{NE}{SW} = \frac{72}{22} = 3.27$$

### Pluie et neige dans le Val d'Entremont.

Station	Martigny-Ville	Orsières	Bourg-St-Pierre	St-Bernard	
Eau en millimètres	54.2	50.4	52.5	78.2	
Neige en centimètres					

Arcin	ocs acs a	oc. pugs.	ervalles	, <u>(</u>	Pl> V
	Expression algebrique des notes et intervalles	Sec. maj = 10/9	vergranon visuelle	Leur expression	Leur valeur dans la plupart des traités de musique : Les Nr. entre parenthèse sont ceux des échelles mathématiques correspondantes :
· ut b	y x	0,9780			
ut,	1	1	2 .	1	
<u>si</u> ,#	$\frac{x}{y^2}$	0,9486	Z	$\frac{x}{y^2}$	
re b	y .	1,0867	neure	y	16/15 = 1,0667 (5)
ut#	X Y	1,0223	omat.	X Y	
rė	x	7,1111	eure	x	9/8 (7), 10/9 (1) et 8/7 (10)
mi b	ху	1,2075	nineure	xy	6/5 (2).
ré#	<u>x<sup>2</sup></u>			$\frac{x^2}{y}$	
fa þ	x y 2			xy²	
mi	X 2	1,2346	najeure	$X^2$	5/4 (3)
<u>fa</u>	X <sup>2</sup> y	1,3417		$x^2y$	4/3 (7)
mi#	$\frac{X^3}{Y}$			$\frac{X^3}{V}$	
sol b	$x^2y^2$		iminuee		7/5=1,400, ā la fois de (3) et (10)
fa#	X 3		ugmentée	$X^3$	10/7 = 1,4286 11 11 11 11
sol	X³y	1,4907		$X^3y$	$\frac{3}{2}$ $(7)$
Ia 🌶	x3y2		ineure	$X^3y^2$	8/5 = 1, 6 (3)
sol#	X 4		,	X 4	
<u>Ia</u>	X <sup>4</sup> Y	1,6564	ajeure	X*y	5/3 = 1,6667 (2)
si b	x 4 y 2	7,8000	ineure	$X^4y^2$	16/g=1,7778 (7) et 7/4=1.75 (10)
Ia,#	X 5		-	X 5	
rit's	x 4 y 3	7,9561		$X^4y^3$	
sio	X5y	1,8404	xjeure.	$X^{5}y$	<sup>15</sup> / <sub>8</sub> = 1,875 (5)
ut,	X5 y 2	2	•	$x^5y^2$	2
si,#	X.6	1,8972		-	

	Expression algebrane des notes et intervalles	Set mai = 09	12 Sixte mai 53	Tience maj 54	Is # = 74	7 tem 35 8	$\int_{0}^{\infty} \frac{fa^{3}}{\cos 39} = 5\%$	Quinte = 3	(soft)	Chelle uniformé- ment tempéree X=y 2 = 2/8.	6 X= y3 = 2 3/x	े में हें जा में मार्ग में भू	Ethelle des 3 ohysiciens	d'anes l'échelle des physiciend	Leur Kignahèn uduelle	E algebrique	Leur valeur dans la plupart des traités de musique : Les Wr. entre parenthèse son ceux des ichelles mathématique correspondantes : (14)
11t P	y x	0,9780	C. 963,3	0,9571	J 9560	0,9528	1931-	<u> 2"</u> =	0,9364	0,9438		0,885					
ut.	1	1_ !	1-		7	1_	1-	1-	1	7	ž	1	1_		Unissor_	1	
51,#	X	. 9486	1,9645	0,9765	0,9786	0,9858	1,0120	312 2-19	1,0136	1_	1,0416	1,1141	_		Comma	$\frac{x}{y^2}$	
re'	y	1,0867	1,0755	1,0700	1,0590	1,0667	1,0543	283-5	1.0535	1.0595	1,0416	1,0128		15/15 = 1,0667	SEE. THI TELLT'E	У	10/15 = 1,0657. (5)
ut#	X y	1,0223	10375	1,0449	1,0463	1,0495	1,0668	37 9-"=	7,0679,	2000	1,0850	1,1283			sec chichat.	X y	
re	x	7,7111	1,1160	1,1180	1,1184	1,1194	1,1247	322-3=	7,1250	1.1224	1,1301	1,7429	7,1250	9/8 et 10/3=1,111	ระc. maj:เมะ	x	9'8 (7), 10/9 (1) et 8/7 (10)
ını Þ	ху	1 2075	1,2000	1,1963	1,1956	1,1940	1,1857	253-3=	1,1852	1892		1 1575		65 ct 32/27 =1.20 = 1.1852	Trerce mineure	xy	6/5 (2).
re#	<u>x °</u>				!			392-14				, ,,,,		7,70		X2 Y	
fa*	x y 2			1,2800		1,2735	1,2500	2 13 3 - 8	1, 2486	- 2599						ху²	
1771	X 2	1,2346	7,2455	1,2500	1,2509	1,2531		3 42 - 6=			1,27.72	1,3062	7. 25.00	5	Tierce regeure	X 2	54 (3)
<u>fa</u>	1	7.3417	1,3392	1,3375	7,3373	7,3367					1,3303	7,3229	7, 3333	4/3 et 27/20=1,35	Quarte	$x^2y$	4/3 (F)
mı#	X3							3" 2-17		1						$\frac{X^3}{Y}$	
sol p	x 2 y 2			7,4311	1,4295	1		2.03-6				1,340		$\frac{S^{4}}{45} = 1,4222$	Quinte aminuée	X2 y2	7/5=1,400, ā la fois de (3) et (10)
fa#	X 3			1,3975	1,3990			362-9	7,4238,	1		1,4924		45 = 1, 4063	Quarte a: mentée	$X^3$	10/7 = 1,4286 11 11 11 11
50]	X32	1,4907	1,4933	1,4953	1,4956	1.4963	1,4998	3 2 =		_	1,5034	1,5120	1,5000:	3/2 et 40/27 = 1,4815	Quinte	$X^3y$	3/2 (7)
Ia P	X 3 Y 2			1,6000				2.73-4	1,5802	1,5874				815=1,60	Sixte in reure	X 3 y 2	$8/_5 = 1, 6$ (3)
sol #	Χ*			1,5625			1,6000	382-72	1,6018	11,2077						X 4	
<u>Ia</u>	X*y	1 5564	1.6667	1,6718	1,6717	1, 5750	1,5868		1,6875	1,6818	1,6990	1.7280	1,6657=	5/2=1,5667 et 27 = 1,6875		x*y	5/3 = 1,6667 (2)
si b	x 4 y 2	7,8000	1		1,7882				1,7778	1,7818		1,7500		95.18 et 15 = 1,7778	7 eme 1771021112		16/g=1,7778 (7) et 7/4=1.75 (10)
la,#	X s		1	1,7459	1,7500	1,7578		3102-15				1,9503				X 5	
ut,	x - y 3	7, 9561	1,9274	1,9142	1,9120	1,9056		2'23-7=	1,8728	1 0077		1,776				X4y3	
S1 o	X ° Y	7 8404	1,8600	1,8691	1,8708	1,8750	1,8971	352-7=	1,8984.	1,8877	1,9201	1,975	1,8750	15/8 = 1,975	7 ème majeure	X 5 y	15/8 = 1,875 (5)
ut,	x y y	2	2	2	2	2_		2		2		2_	2	2	Octave	x5y2	2
si,#	X.e	7,8972	1.9290	1,9530	1,9572	1 9716	2,024	312 2-18	2,0272	2	2	2.2282					

### DE LA

# PYROÉLECTRICITE

ET DE LA

# PIÉZOÉLECTBICITÉ

PAR

### Edouard RIECKE

(Suite 1)

III. Théorie moléculaire de la piézoélectricité 2

### 7. Les bases générales de la théorie

Les observations faites sur la tourmaline nous ont amené à considérer que les molécules de la tourmaline possèdent une polarisation électrique permanente dans la direction de l'axe principal. On peut facilement admettre que les molécules de tous les cristaux sont entourés de systèmes de pôles électriques correspondant à leurs conditions particulières de symétrie. Pour des cristaux hémimorphes, l'arrangement de ces systèmes de pôles sera tel qu'à chaque pôle positif correspondra un pôle négatif de même force, qui lui est diamétralement opposé par rapport au point central de la molécule. Des moments électriques permanents ne pourront exister que pour des cristaux avec un axe polaire principal, en admettant une symétrie absolue de l'électricité positive et de l'électricité négative. Elle est par conséquent en contradiction avec les faits, d'après lesquels il faut conclure à une différence importante entre l'élec-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Voir Archives, septembre 1913, t. XXXVI, p. 216.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Riecke. Gott. Abh. 38, 1892.

306 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

tricité positive et négative. Notre hypothèse ne revêt donc le caractère que d'une supposition accessoire qu'il est commode d'appliquer dans le cas particulier à cause de sa grande simplicité.

Il y a lieu de chercher à expliquer maintenant comment pour un cristal formé par un arrangement régulier de ce genre de systèmes de pôles, il peut naître des moments électriques par suite de déformation. On pourrait supposer peut-être que le bâti qui porte les pôles électriques est déformé d'une façon purement mécanique et que les systèmes de pôles en subissent une modification telle qu'ils prennent un moment électrique, même si intrinsèquement ils n'en possèdent pas. Mais d'autre part, nous considérons ordinairement des forces électriques comme les causes de moments électriques. Il semble donc naturel d'admettre que le déplacement des pôles que nous considérons comme la cause des moments électriques qui se forment sont dûs à des forces électriques. De telles forces sont d'ailleurs nécessairement présentes à l'intérieur du cristal, puisque chaque molécule est le siège de charges électriques, et par conséquent le point de départ de forces électriques. Lorsque le cristal est à son état naturel, les systèmes de pôles doivent se trouver en équilibre stable. Les forces électriques qui agissent sur eux doivent être compensées par d'autres effets moléculaires. Les forces électriques accessoires qui naissent de cette façon agissent en sens inverse sur l'électricité positive et l'électricité négative. Elles donnent lieu à des moments électriques ou changent ceux qui existent déjà par des cristaux avec un axe principal déterminé. En se reportant au dernier cas, il résulte des considérations qui précèdent qu'il n'y a que les moments électriques nouvellement formés que l'on peut observer, car les moments permanents sont compensés par des couches superficielles électriques. Cette hypothèse nous permet la possibilité de développer une théorie moléculaire de la piézoélectricité. Il est nécessaire d'abord de déterminer les systèmes de pôles reliés aux molécules de telle sorte qu'ils satisfassent aux conditions de symétrie du cristal. Il faut calculer ensuite les potentiels développés par ces systèmes de pôles, puis par leur intermédiaire les forces accessoires que nous avons mentionnées plus haut et qui sont dues au déplacement et à la rotation des molécules. Il semble naturel d'admettre que les moments auxquels les forces accessoires donnent lieu dans l'unité de volume en dépendent aussi, de même que les moments dûs à un champ extérieur quelconque dépendent des composantes de ce champ. Si nous posons par conséquent en principe que les axes du système de coordonnées coïncident avec les axes diélectriques principaux du cristal, les moments développés dans la direction des axes par unité de volume sont égaux aux forces accessoires multipliées par les constantes électriques correspondantes. Le développement de la théorie dépend, d'après ce qui précède, de la solution de deux problèmes; considérons d'abord l'un d'eux, la détermination des forces accessoires.

# 8. Les forces exercées par la translation et la rotation des molécules

Influence de la translation. Soient x, y et z les coordonnées à l'état naturel du cristal du point central de la molécule A pour laquelle il y a lieu de déterminer la force électrique induite. Soient, dans les mêmes conditions,  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$ , les coordonnées d'une autre molécule B. Les composantes de la force électrique exercée par B sur A sont données par :

$$(39) \quad \mathbf{X}_1 = -\frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial x} = \frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial x_1} \,, \ \mathbf{Y}_1 = -\frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial y} = \frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial y_1} \,, \ \mathbf{Z}_1 = -\frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial z} = \frac{\partial \mathbf{P}_1}{\partial z_1} \,.$$

Le potentiel exercé par le système de pôles électriques de la molécule B est représenté par des fonctions sphériques que nous aurons à développer plus tard. Supposons maintenant que le point milieu de la molécule B subisse un petit déplacement avec les composantes  $u_1$ ,  $v_1$ ,  $w_1$ , tandis que le point milieu de A reste à la même place. Les composantes  $X_1$ ,  $Y_1$ ,  $Z_1$  s'accroissent alors de quantités qui sont données par :

$$\begin{split} \partial \mathbf{X}_1 &= \frac{\partial \mathbf{X}_1}{\partial x_1} \cdot u_1 + \frac{\partial \mathbf{X}_1}{\partial y_1} \cdot v_1 + \frac{\partial \mathbf{X}_1}{\partial z_1} \quad w_1 \,, \\ \partial \mathbf{Y}_1 &= \frac{\partial \mathbf{Y}_1}{\partial x_1} \cdot u_1 + \frac{\partial \mathbf{Y}_1}{\partial y_1} \cdot v_1 + \frac{\partial \mathbf{Y}_1}{\partial z_1} \quad w_1 \,, \\ \partial \mathbf{Z}_1 &= \frac{\partial \mathbf{Z}_1}{\partial x_1} \cdot u_1 + \frac{\partial \mathbf{Z}_1}{\partial y_1} \cdot v_1 + \frac{\partial \mathbf{Z}_1}{\partial z_1} \cdot w_1 \,. \end{split}$$

308 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

Posons, pour plus de simplicité, les coordonnées x, y et z de la molécule A=0 et donnons à  $u_1$ ,  $v_1$  et  $w_1$  les valeurs :

(41) 
$$u_1 = a_{11}x_1 + a_{12}y_1 + a_{13}z_1$$
,  $v_1 = a_{21}x_1 + a_{22}y_1 + a_{23}z_1$ ,  $v_1 = a_{31}x_1 + a_{32}y_1 + a_{33}z_1$ .

où

$$a_{12}=a_{21}$$
,  $a_{13}=a_{31}$  et  $a_{23}=a_{32}$ .

On obtient alors les équations :

$$\begin{split} \partial \mathbf{X}_{1} &= \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial x_{1}} x_{1} a_{11} + \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial y_{1}} y_{1} a_{22} + \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial z_{1}} z_{1} a_{33} \\ &+ a_{23} \left( \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial y_{1}} z_{1} + \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial z_{1}} y_{1} \right) + a_{31} \left( \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial z_{1}} x_{1} + \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial x_{1}} z_{1} \right) \\ &+ a_{12} \left( \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial x_{1}} y_{1} + \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial y_{1}} x_{1} \right) , \\ \partial \mathbf{Y}_{1} &= \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial x_{1}} x_{1} a_{11} + \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial y_{1}} y_{1} a_{22} + \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial z_{1}} z_{1} a_{33} \\ &+ a_{23} \left( \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial y_{1}} z_{1} + \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial z_{1}} y_{1} \right) + a_{31} \left( \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial z_{1}} x_{1} + \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial x_{1}} z_{1} \right) \\ &+ a_{12} \left( \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial x_{1}} y_{1} + \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial y_{1}} x_{1} \right) , \\ \partial \mathbf{Z}_{1} &= \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial x_{1}} x_{1} a_{11} + \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial y_{1}} y_{1} a_{22} + \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial z_{1}} z_{1} a_{33} \\ &+ a_{23} \left( \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial y_{1}} z_{1} + \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial z_{1}} y_{1} \right) + a_{31} \left( \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial z_{1}} x_{1} + \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial x_{1}} z_{1} \right) \\ &+ a_{12} \left( \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial x_{1}} y_{1} + \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial y_{1}} x_{1} \right) . \end{split}$$

D'après ce que nous avons admis, la molècule A est entourée d'un nombre illimité de molècules B, disposées de telle sorte qu'elles forment un réseau dans l'espace qui aura les conditions de symétrie du cristal correspondant ; les déplacements des points milieux sont déterminés pour toutes les molécules B par l'équation 41. Chaque molécule B donne naissance par son déplacement à une force qui agit sur le point milieu de A, dont les composantes sont déterminées par les équations 42. En additionnant toutes les composantes dirigées dans le même sens nous obtenons les composantes  $\Xi$ , H, Z de la force électrique totale qui s'exerce sur la molécule A par suite de la

DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ 309 déformation. On a par conséquent pour ces composantes-là les valeurs :

$$\Xi = a_{11} \sum_{\substack{\partial X_1 \\ \partial x_1}} x_1 + a_{22} \sum_{\substack{\partial X_1 \\ \partial y_1}} y_1 + a_{33} \sum_{\substack{\partial X_1 \\ \partial z_1}} z_1 
+ a_{23} \left( \sum_{\substack{\partial X_1 \\ \partial y_1}} z_1 + \sum_{\substack{\partial X_1 \\ \partial z_1}} y_1 \right) + a_{31} \left( \sum_{\substack{\partial X_1 \\ \partial z_1}} x_1 + \sum_{\substack{\partial X_1 \\ \partial x_1}} z_1 \right) 
+ a_{12} \left( \sum_{\substack{\partial X_1 \\ \partial x_1}} y_1 + \sum_{\substack{\partial X_1 \\ \partial y_1}} y_1 \right)$$

Influence de la rotation. Prenons le point milieu de la molécule B comme point central d'un système accessoire de coordonnées dont les axes sont parallèles aux axes du premier système. Désignons les coordonnées relatives de A par rapport à B par

$$(44) x - x_1 = \xi, \quad y - y_1 = \eta, \quad z - z_1 = \xi.$$

Supposons maintenant que la molécule B, avec les systèmes de pôles électriques qui y sont attachés, tourne d'un petit angle autour de trois axes de coordonnées et soit l, m, n, les rotations autour des axes  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ . On peut déterminer comme suit le changement que subit de ce chef la force électrique exercée par B sur A. Attachons à la molécule A un système de coordonnées  $\xi'$   $\eta'$   $\zeta'$  qui couvre d'abord le système  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ . Au lieu de faire tourner la molécule B, faisons tourner maintenant la molécule A avec le système de coordonnées  $\xi' \eta' \zeta'$  de quantités égales à -l, -m, -n autour des axes  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ . Elle prendra par là la nouvelle position A'. Déterminons la force exercée par B qui est restée immobile sur A'; ses composantes d'après les axes  $\xi'$ ,  $\eta'$ ,  $\zeta'$ , sont égales aux composantes de la force qu'exerce sur A la molécule B lorsqu'on la fait tourner, composantes comptées sur les axes  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ . Si nous en tirons de l'effet primordial nous obtiendrons le changement cherché.

Les coordonnées du point A' sont :

(45) 
$$\xi + \eta n - \zeta m , \quad \eta + \zeta l - \xi n , \quad \zeta + \xi m - \eta l .$$

Si nous désignons les composantes de la force exercée par B

310 de la pyroélectricité et de la piézoélectricité sur A par  $X_i$ ,  $Y_i$ ,  $Z_i$ , les composantes exercées par la molécule immobile sur A seront donnés par :

Les angles entre les axes  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  et  $\xi'$ ,  $\eta'$ ,  $\zeta'$  sont donnés par le schéma suivant :

Les composantes de la force exercée sur  $\Lambda'$  prise suivant les axes  $\xi',\,\eta',\,\xi'$  deviennent par conséquent :

$$\begin{split} X_{1}' &= (X_{1} + \delta X_{1}') \cos \sqrt{m^{2} + n^{2}} + (Y_{1} + \delta Y_{1}') \cos \left(\frac{H}{2} + n\right) \\ &+ (Z_{1} + \delta Z_{1}') \cos \left(\frac{H}{2} - m\right), \\ Y_{1}' &= (X_{1} + \delta X_{1}') \cos \left(\frac{H}{2} - n\right) + (Y_{1} + \delta Y_{1}') \cos \sqrt{n^{2} + l^{2}} \\ &+ (Z_{1} + \delta Z_{1}') \cos \left(\frac{H}{2} + l\right), \\ Z_{1}' &= (X_{1} + \delta X_{1}') \cos \left(\frac{H}{2} + m\right) + (Y_{1} + \delta Y_{1}') \cos \left(\frac{H}{2} - l\right) \\ &+ Z_{1} + \delta Z_{1}' \cos \sqrt{l^{2} + m^{2}}. \end{split}$$

Mais d'après ce que nous avons dit plus haut les composantes sont aussi celles de la force que la molécule exerce sur A lorsqu'on la fait tourner de l, m, n. Les changements subis

DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ 311 par les composantes ensuite de la rotation ont par conséquent les valeurs :

$$\partial X_1 = X_1' - X$$
,  $\partial Y_1 = Y_1' - Y_1$ ,  $\partial Z_1 = Z_1' - Z_1$ .

Si l'on tient compte du fait que l, m, n sont de très petits angles on aura :

(48) 
$$\begin{aligned} \partial \mathbf{X}_1 &= \partial \mathbf{X}'_1 - n\left(\mathbf{Y}_1 + \partial \mathbf{Y}'_1\right) + m\left(\mathbf{Z}_1 + \partial \mathbf{Z}'_1\right) \\ \partial \mathbf{Y}_1 &= \partial \mathbf{Y}'_1 - l\left(\mathbf{Z}_1 + \partial \mathbf{Z}'_1\right) + n\left(\mathbf{X}_1 + \partial \mathbf{X}'_1\right) \\ \partial \mathbf{Z}_1 &= \partial \mathbf{Z}'_1 - m\left(\mathbf{X}_1 + \partial \mathbf{X}'_1\right) + l\left(\mathbf{Y}_1 + \partial \mathbf{Y}'_1\right) \end{aligned}$$

ou si l'on considère les valeurs précédentes de  $\partial X_1'$ ,  $\partial Y_1'$ ,  $\partial Z_1'$  et négligeant les carrés de l, m, n:

$$\begin{split} \partial \mathbf{X}_{\scriptscriptstyle 1} &= l \left( \frac{\partial \mathbf{X}_{\scriptscriptstyle 1}}{\partial \eta} \, \boldsymbol{\xi} - \frac{\partial \mathbf{X}_{\scriptscriptstyle 1}}{\partial \boldsymbol{\xi}} \, \boldsymbol{\eta} \right) + \, m \left( \frac{\partial \mathbf{X}_{\scriptscriptstyle 1}}{\partial \boldsymbol{\xi}} \, \boldsymbol{\xi} - \frac{\partial \mathbf{X}_{\scriptscriptstyle 1}}{\partial \boldsymbol{\xi}} \, \boldsymbol{\xi} + \, \mathbf{Z}_{\scriptscriptstyle 1} \right) \\ &+ \, n \left( \frac{\partial \mathbf{X}_{\scriptscriptstyle 1}}{\partial \boldsymbol{\xi}} \, \boldsymbol{\eta} - \frac{\partial \mathbf{X}_{\scriptscriptstyle 1}}{\partial \boldsymbol{\eta}} \, \boldsymbol{\xi} - \, \boldsymbol{y}_{\scriptscriptstyle 1} \right). \end{split}$$

Si l'on donne comme précédemment aux coordonnées du point milieu de A la valeur 0, on aura :

$$\xi = -x_1$$
,  $\eta = -y_1$ ,  $\zeta = -z_1$ 

et l'on obtient la formule :

$$\begin{split} \partial \mathbf{X}_1 &= l \left( \frac{\partial \mathbf{X}_1}{\partial y_1} z_1 - \frac{\partial \mathbf{X}_1}{\partial z_1} y_1 \right) + m \left( \frac{\partial \mathbf{X}_1}{\partial z_1} x_1 - \frac{\partial \mathbf{X}_1}{\partial x_1} z_1 + \mathbf{Z}_1 \right) \\ &+ n \left( \frac{\partial \mathbf{X}_1}{\partial x_1} y_1 - \frac{\partial \mathbf{X}_1}{\partial y_1} x_1 - y_1 \right) \end{split}$$

Si toutes les molécules B subissent lors de la déformation une rotation concordante, les composantes de la force électrique exercée sur A seront déterminées par les équations :

$$\begin{split} \mathcal{Z}' &= l \sum \left( \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial y_{1}} z_{1} - \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial z_{1}} y_{1} \right) + m \sum \left( \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial z_{1}} x_{1} - \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial x_{1}} z_{1} + \mathbf{Z}_{1} \right) \\ &+ n \sum \left( \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial x_{1}} y_{1} - \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial y_{1}} x_{1} - \mathbf{Y}_{1} \right) \\ \mathbf{H}' &= l \sum \left( \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial y_{1}} z_{1} - \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial z_{1}} y_{1} - \mathbf{Z}_{1} \right) + m \sum \left( \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial z_{1}} x_{1} - \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial z_{1}} z_{1} \right) \\ &+ n \sum \left( \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial x_{1}} y_{1} - \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial y_{1}} x_{1} + \mathbf{X}_{1} \right) \\ Z' &= l \sum \left( \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial y_{1}} z_{1} - \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial z_{1}} y_{1} + \mathbf{Y}_{1} \right) + m \sum \left( \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial z_{1}} x_{1} - \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial x_{1}} z_{1} - \mathbf{X}_{1} \right) \\ &+ n \sum \left( \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial x_{1}} y_{1} - \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial y_{1}} x_{1} \right). \end{split}$$

### 9. Potentiels et forces de systèmes de Pôles isolés

La tâche de trouver des systèmes de pôles qui correspondent aux conditions de symétrie d'un cristal est absolument indéterminée. On peut partir pour cela en considérant une fonction sphérique quelconque, et la spécialiser de telle sorte qu'elle satisfasse aux conditions de symétrie données. Pour plus de clarté, nous suivrons dans ce qui suit une autre méthode. Nous considérerons, comme point de départ, des systèmes si simples que possible, et nous chercherons à satisfaire aux conditions de symétrie en les combinant convenablement. Nous donnerons dans ce qui suit les potentiels et les quotients différentiels pour les cinq systèmes nécessaires à cette opération.

I. Le système de pôles monoaxe. — Les molécules du cristal sont liées à deux pôles électriques de sens contraire. La ligne qui les relie passe par le point milieu de la molécule qui la divise en deux parties égales. Soit  $\varepsilon$  la quantité de fluide électrique positif ou négatif amassée dans un pôle, et soit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  les projections des axes électriques sur les axes de coordonnées. Soit :

$$A = 2\alpha\varepsilon$$
,  $B = 2\beta\varepsilon$ ,  $I' = 2\gamma\varepsilon$ ,

les composantes du moment électrique suivant les axes des coordonnées.

Si nous désignons comme précédemment les coordonnées de la molécule B qui agit par  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$ , et si nous donnons la valeur 0 aux coordonnées du point  $\Lambda$  pour lequel l'effet doit être déterminé, le potentiel exercé par B sur  $\Lambda$  sera :

(50) 
$$V = -\frac{Ax_1 + By_1 + \Gamma z_1}{r_1}.$$

De plus les composantes de la force auront la valeur :

(50') 
$$X_{1} = -\frac{A}{r_{1}^{3}} + \frac{3(Ax_{1} + By_{1} + \Gamma z_{1})x_{1}}{r_{1}^{5}}$$

DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ 313 Enfin les quotients différentiels des composantes de la force seront:

$$\frac{\partial X_{1}}{\partial x_{1}} = \frac{3(3Ax_{1} + By_{1} + \Gamma z_{1})}{r_{1}^{5}} - \frac{15(Ax_{1} + By_{1} + \Gamma z_{1})x_{1}^{2}}{r_{1}^{7}},$$
(51)
$$\frac{\partial Y_{1}}{\partial z_{1}} = \frac{\partial Z_{1}}{\partial y_{1}} = \frac{3(\Gamma y_{1} + Bz_{1})}{r_{1}^{5}} - \frac{15(Ax_{1} + By_{1} + \Gamma z_{1})y_{1}z_{1}}{r_{1}^{7}},$$

II. Le système trigonal. — Les molécules du cristal possèdent de nouveau un axe spécial. Trois pôles positifs égaux sont situés dans un plan perpendiculaire à cet axe; ils occupent les angles d'un triangle équilatéral. Les trois pôles négatifs se trouvent dans les angles d'un deuxième triangle qui complète le triangle des pôles positifs et en fait un hexagone régulier.

Première position principale du système trigonal. Pour fixer la position du système de pôles, nous choisissons le point milieu de la molécule comme point central d'un système accessoire de coordonnées  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  dont les axes sont parallèles aux axes x, y et z. Supposons que l'axe  $\zeta$  soit perpendiculaire sur le plan de l'hexagone régulier et que l'axe  $\xi$  passe par l'un des angles relié à un pôle positif de telle sorte que l'axe  $\eta$  soit perpendiculaire à l'un des côtés.

Nous désignerons la position du système de pôles ainsi déterminée comme première position principale. Soit  $\epsilon$  la charge des pôles et  $\alpha$  la face de l'hexagone régulier. On démontre alors que l'effet électrique développé par le système de pôles dépend du produit de  $\epsilon$  et de la troisième puissance de  $\alpha$ . Désignons par E la grandeur qui représente l'effet du système de pôles ; on aura alors :

(52) 
$$\mathbf{E} = 6\varepsilon a_3^3 \boldsymbol{\alpha}^3 ,$$

où  $a^3$  est un coefficient dont la valeur numérique est connue grâce à la théorie des fonctions sphériques. Supposons que le point milieu de la molécule agissante B possède comme auparavant les coordonnées  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $z_1$ , et que les coordonnées de A aient la valeur 0. Le potentiel exercé par B sur A:

(53) 
$$V = - E \frac{x_1^3 - 3x_1y_1^2}{r_1^7}.$$

### 314 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

On tire de là les expressions suivantes pour les composantes de la force exercée et pour ses quotients différentiels :

Seconde position principale des systèmes de pôles trigonal. Nous obtenons la seconde position du système de pôles trigonal en plaçant l'hexagone régulier qu'il forme de telle manière que son axe des y soit parallèle au rayon vecteur du premier pôle positif. Nous trouvons les formules correspondantes en intervertissant les lettres x et y dans les formules précécentes. On aura alors :

$$X_{1} = + 6E \frac{x_{1}y_{1}}{r_{1}^{7}} + 7E \frac{x_{1}y_{1}^{3} - 3x_{1}^{3}y_{1}}{r_{1}^{9}} ,$$

$$Y_{1} = 3E \frac{x_{1}^{2} - y_{1}^{2}}{r_{1}^{7}} + 7E \frac{y_{1}^{4} - 3x_{1}^{2}y_{1}^{2}}{r_{1}^{9}} ,$$

$$Z_{1} = 7E \frac{(x_{1}^{3} - 3x_{1}y_{1}^{2})z_{1}}{r_{1}^{9}} .$$

$$\frac{\partial X_{1}}{\partial x_{1}} = -6E \frac{y_{1}}{r_{1}^{7}} + 7E \frac{y_{1}^{3} - 15x_{1}^{2}y_{1}}{r_{1}^{9}} - 63E \frac{x_{1}^{2}y_{1}^{3} - 3x_{1}^{4}y_{1}}{r_{1}^{11}} ,$$

$$\frac{\partial Y_{1}}{\partial y_{1}} = -6E \frac{y_{1}}{r_{1}^{7}} + 7E \frac{7y_{1}^{3} - 9x_{1}^{2}y_{1}}{r_{2}^{9}} - 63E \frac{y_{1}^{5} - 3x_{1}^{2}y_{1}^{3}}{r_{1}^{11}} ,$$

$$\frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial z_{1}} = 7\mathbf{E} \frac{y_{1}^{3} - 3x_{1}^{2}y_{1}}{r_{1}^{9}} - 63\mathbf{E} \frac{(y_{1}^{3} - 3x_{1}^{2}y_{1})z_{1}^{2}}{r_{1}^{11}},$$

$$\frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial z_{1}} = \frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial y_{1}} = -21\mathbf{E} \frac{(x_{1}^{2} - y_{1}^{2})z_{1}}{r_{1}^{9}} - 63\mathbf{E} \frac{(y_{1}^{4} - 3x_{1}^{2}y_{1}^{2})z_{1}}{r_{1}^{11}},$$

$$\frac{\partial \mathbf{Z}_{1}}{\partial x_{1}} = \frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial z_{1}} = -42\mathbf{E} \frac{x_{1}y_{1}z_{1}}{r_{1}^{9}} - 63\mathbf{E} \frac{(x_{1}y_{1}^{3} - 3x_{1}^{3}y_{1})z_{1}}{r_{1}^{11}},$$

$$\frac{\partial \mathbf{X}_{1}}{\partial y_{1}} = \frac{\partial \mathbf{Y}_{1}}{\partial x_{1}} = -6\mathbf{E} \frac{x_{1}}{r_{1}^{7}} - 21\mathbf{E} \frac{x_{1}^{3} + x_{1}^{3}y_{1}^{2}}{r_{1}^{9}} - 63\mathbf{E} \frac{x_{1}y_{1}^{4} - 3x_{1}^{3}y_{1}^{2}}{r_{1}^{11}}.$$

III. Le système de pôles dihexagonal. — Supposons que les molécules possèdent de nouveau un axe spécial de symétrie que nous choisissons de nouveau comme axe des ζ d'un système accessoire de coordonnées dont le point central est au centre de la molécule; supposons que ses axes soient parallèles aux axes des x, y et z. Plaçons à des distances égales des deux côtés du point milieu deux plans perpendiculaires à l'axe des 5. Traçons un cercle dans le plan supérieur, dont le centre tombe sur l'axe ζ et construisons dans ce cercle un hexagone régulier dont les angles que nous désignons par 1, 3, 5, 7, 9 et 11 sont chargés de masses électriques positives e. Construisons maintenant un second hexagone régulier dont les angles désignés par 2, 4, 6,8, 10 et 12 sont chargés de masses négatives — a et complètent le premier en un dodicagone régulier. Projetons les deux hexagones sur le plan parallèle inférieur et supposons les angles de la projection chargés de masses électriques de sens contraire aux angles des hexagones primordiaux. Plaçons l'axe \(\xi\) de telle façon que le plan qui passe par l'axe ζ et le pôle 1 forme avec le plan  $\zeta \stackrel{.}{\xi}$  l'angle  $\pi/12$ . La ligne 1-12 est alors perpendiculaire à l'axe  $\xi$  et la ligne 3-4 à l'axe  $\eta$ . Supposons que les rayons vecteurs partant du point central du système accessoire de coordonnées forment avec l'axe ζ l'angle θ; soit ¿ leur longueur. L'effet électrique du système de pôles dépend alors de l'expression:

(56) 
$$H = 48a_6^7 \varepsilon \delta^7 \cos \vartheta_1 \sin^6 \vartheta_1$$

La valeur numérique du coefficient  $a^{7}_{6}$  découle de la théorie des fonctions sphériques. Soit  $x_{1}$ ,  $y_{1}$ ,  $z_{1}$  les coordonnées du point milieu de la molécule agissante ; supposons que les coor-

316 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ données de  $\Lambda$  aient la valeur 0 ; on a alors pour le potentiel et ses équations différentielles les expressions :

$$V = -H \frac{(3x_1^3y_1 - 10x_1^3y_1^3 + 3x_1y_1^5)z_1}{r_1^{15}}$$

$$X_1 = -3H \frac{(5x_1^4y_1 - 10x_1^2y_1^3 + y_1^5)z_1}{r_1^{15}}$$

$$+ 15H \frac{(3x_1^6y_1 - 10x_1^4y_1^3 + 3x_1^2y_1^5)z_1}{r_1^{15}}$$

$$+ 15H \frac{(3x_1^5y_1 - 10x_1^3y_1^4 + 3x_1y_1^6)z_1}{r_1^{15}}$$

$$+ 15H \frac{(3x_1^5y_1^2 - 10x_1^3y_1^4 + 3x_1y_1^6)z_1}{r_1^{15}}$$

$$Z_1 = -H \frac{3x_1^5y_1 - 10x_1^3y_1^3 + 3x_1y_1^5}{r_1^{15}}$$

$$+ 15H \frac{(33x_1^5y_1 - 10x_1^3y_1^3 + 3x_1y_1^5)z_1}{r_1^{15}}$$

$$+ 15H \frac{(33x_1^5y_1 - 10x_1^3y_1^3 + 9x_1y_1^5)z_1}{r_1^{15}}$$

$$- 15.17H \frac{(3x_1^7y_1 - 10x_1^3y_1^3 + 9x_1y_1^5)z_1}{r_1^{15}}$$

$$- 15.17H \frac{(3x_1^7y_1 - 10x_1^3y_1^3 + 3x_1^3y_1^5)z_1}{r_1^{15}}$$

$$- 15.17H \frac{(3x_1^5y_1 - 70x_1^3y_1^3 + 3x_1y_1^5)z_1}{r_1^{15}}$$

$$- 15.17H \frac{(3x_1^5y_1 - 10x_1^3y_1^3 + 3x_1y_1^5)z_1}{r_1^{15}}$$

DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ 317

$$\begin{split} \frac{\partial Z_1}{\partial x_1} &= \frac{\partial X_1}{\partial z_1} = - \quad 3 \Pi \, \frac{5 x_1^4 y_1 - 10 x_1^2 y_1^3 + y_1^5}{r_1^{-15}} \, \left( 1 - 15 \, \frac{z_1^{-2}}{r_1^2} \right) \\ &+ 15 \Pi \, \frac{3 x_1^6 y_1 - 10 x_1^4 y_1^3 + 3 x_1^2 y_1^5}{r_1^{-15}} \left( 1 - 17 \, \frac{z_1^{-2}}{r_1^2} \right) \\ \frac{\partial X_1}{\partial y_1} &= \frac{\partial Y_1}{\partial x_1} = - 15 \Pi \, \frac{\left( x_1^4 - 6 x_1^2 y_1^2 + y_1^4 \right) z_1}{r_1^{-15}} \\ &+ 15 \Pi \, \frac{\left( x_1^6 - 5 x_1^4 y_1^2 - 5 x_1^2 y_1^4 + y_1^6 \right) z_1}{r_1^{-17}} \\ &- 15 \cdot 17 \Pi \, \frac{\left( 3 x_1^6 y_1^2 - 10 x_1^4 y_1^4 + 3 x_1^2 y_{11}^6 \right) z_1}{r_1^{-19}} \, . \end{split}$$

IV. Le système tétraédrique de pôles. — Relions les angles d'un cube de telle façon que nous ayons deux tétraèdres tournés l'un par rapport à l'autre de 90°. Nous supposons les angles de l'un d'eux chargés de pôles positifs de la force  $\varepsilon$ , les angles de l'autre avec des pôles égaux mais négatifs. Nous choisissons le point central du cube comme centre d'un système accessoire de coordonnées rectangulaires  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ . Supposons que l'axe  $\zeta$  soit parallèles à l'une des arêtes du cube. Pour les deux autres axes nous ferons les deux hypothèses suivantes :

Première position principale. Les axes  $\xi, \eta$  sont parallèles aux deux autres arêtes du prisme.

Deuxième position principale. Les axes  $\xi$ ,  $\eta$  passant par deux arêtes du prisme situées l'une en face de l'autre.

Soit  $\mathfrak{F}$  la demi diagonale du cube et  $\vartheta_1$  l'angle formé par l'une des diagonales du cube avec l'axe  $\zeta$ . L'influence électrique du système sera alors déterminée par l'expression :

(59) 
$$\Delta = 16a_2{}^3\varepsilon^{3}P_2{}^3(\cos\vartheta_1)\sin^2\vartheta_1.$$

La valeur de  $a_2^3$  se déduit de la théorie des fonctions sphériques. Nous donnons ci-dessous la valeur des potentiels et leurs quotients différentiels, en supposant comme précédemment que les axes  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  sont parallèles aux axes x, y, z.

Première position principale

(60) 
$$V = - \Delta \frac{x_1 y_1 z_1}{{r_1}^7} .$$

(60') 
$$X_{1} = -\Delta \frac{y_{1}z_{1}}{r_{1}^{7}} + 7\Delta \frac{x_{1}^{2}y_{1}z_{1}}{r_{1}^{9}}$$

DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

$$\begin{pmatrix}
\frac{\partial X_{1}}{\partial x_{1}} = 21 \angle \frac{x_{1}y_{1}z_{1}}{r_{1}^{y}} - 7.9 \angle \frac{x_{1}^{3}y_{1}z_{1}}{r_{1}^{11}} \\
\vdots & \vdots & \vdots \\
\frac{\partial Y_{1}}{\partial z_{1}} = \frac{\partial Z_{1}}{\partial y_{1}} = 6 \angle \frac{x_{1}}{r_{1}^{7}} - 7 \angle \frac{x_{1}^{3}}{r_{1}^{y}} - 7.9 \angle \frac{x_{1}y_{1}^{2}z_{1}^{2}}{r_{1}^{11}} \\
\vdots & \vdots & \vdots \\
\frac{\partial X_{1}}{\partial y_{1}} = \frac{\partial Y_{1}}{\partial x_{1}} = 6 \angle \frac{z_{1}}{r_{1}^{7}} - 7 \angle \frac{z_{1}^{3}}{r_{1}^{y}} - 7.9 \angle \frac{x_{1}^{2}y_{1}^{2}z_{1}}{r_{1}^{11}} \\
\vdots & \vdots & \vdots \\
\frac{\partial X_{1}}{\partial y_{1}} = \frac{\partial Y_{1}}{\partial x_{1}} = 6 \angle \frac{z_{1}}{r_{1}^{7}} - 7 \angle \frac{z_{1}^{3}}{r_{1}^{y}} - 7.9 \angle \frac{x_{1}^{2}y_{1}^{2}z_{1}}{r_{1}^{11}} \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
\frac{\partial X_{1}}{\partial y_{1}} = \frac{\partial Y_{1}}{\partial x_{1}} = 6 \angle \frac{z_{1}}{r_{1}^{7}} - 7 \angle \frac{z_{1}^{3}}{r_{1}^{y}} - 7.9 \angle \frac{x_{1}^{2}y_{1}^{2}z_{1}}{r_{1}^{11}} \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
\frac{\partial X_{1}}{\partial y_{1}} = \frac{\partial X_{1}}{\partial x_{1}} = 6 \angle \frac{z_{1}}{r_{1}^{7}} - 7 \angle \frac{z_{1}^{3}}{r_{1}^{y}} - 7.9 \angle \frac{x_{1}^{2}y_{1}^{2}z_{1}}{r_{1}^{11}} \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
\frac{\partial X_{1}}{\partial y_{1}} = \frac{\partial X_{1}}{\partial x_{1}} = 6 \angle \frac{z_{1}}{r_{1}^{7}} - 7 \angle \frac{z_{1}^{3}}{r_{1}^{y}} - 7.9 \angle \frac{x_{1}^{2}y_{1}^{2}z_{1}}{r_{1}^{11}} \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
\frac{\partial X_{1}}{\partial y_{1}} = \frac{\partial X_{1}}{\partial x_{1}} = \frac{\partial X_{1}}{\partial x_{1}} + \frac{\partial X_{1}}{$$

Seconde position principale

Seconde position principale

$$V = -\frac{1}{2} \Delta \frac{(x_1^2 - y_1^2)z_1}{r_1^7} ,$$

$$X_1 = -\Delta \frac{x_1 z_1}{r_1^7} + \frac{7}{2} \Delta \frac{(x_1^3 - x_1 y_1^2)z_1}{r_1^9} ,$$

$$Y_1 = \Delta \frac{y_1 z_1}{r_1^7} + \frac{7}{2} \Delta \frac{(x_1^2 y_1 - y_1^3)z_1}{r_1^9} , \quad Z_1 = -\Delta \frac{x_1^2 - y_1^2}{r_1^7} \left\{ 1 - 7 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right\}$$

$$\frac{\partial X_1}{\partial x_1} = -\Delta \frac{z_1}{r_1^7} + \frac{7}{2} \Delta \frac{(5x_1^2 - y_1^2)z_1}{r_1^9} - \frac{7 \cdot 9}{2} \frac{(x_1^4 - x_1^2 y_1^2)z_1}{r_1^{11}}$$

$$\frac{\partial Y_1}{\partial y_1} = -\Delta \frac{z_1}{r_1^7} + \frac{7}{2} \Delta \frac{(x_1^2 - 5y_1^2)z_1}{r_1^9} - \frac{7 \cdot 9}{2} \frac{(x_1^2 y_1^2 - y_1^4)z_1}{r_1^{11}}$$

$$\frac{\partial Z_1}{\partial z_1} = 21 \Delta \frac{x_1^2 - y_1^2}{r_1^9} \left( 1 - 3 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) z_1$$

$$\frac{\partial Y_1}{\partial z_1} = \frac{\partial Z_1}{\partial y_1} = -\Delta \frac{y_1}{r_1^7} \left( 1 - 7 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) + \frac{7}{2} \Delta \frac{x_1^2 y_1 - y_1^3}{r_1^9} \left( 1 - 9 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$\frac{\partial Z_1}{\partial x_1} = \frac{\partial X_1}{\partial z_1} = -\Delta \frac{x_1}{r_1^7} \left( 1 - 7 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) + \frac{7}{2} \Delta \frac{x_1^3 - x_1 y_1^2}{r_1^9} \left( 1 - 9 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right)$$

$$\frac{\partial X_1}{\partial y_2} = \frac{\partial Y_1}{\partial x_2} = -\frac{7 \cdot 9}{2} \Delta \frac{(x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3)z_1}{r_1^{11}} .$$

Le système ditétragonal de pôles. Faisons passer par le point milieu de la molécule un axe  $\zeta$  parallèle à l'axe z du système de coordonnées. Marquons des deux côtés du point milieu de celui-ci deux points qui en soient à distance égale, et faisons passer par eux deux plans parallèles au plan des x, y. Traçons sur ceux-ci deux octogones réguliers, qui soient concentriques à l'axe des 5, de telle sorte que leur projection tombe sur le plan x, y. Supposons les angles de l'octogone supérieur chargés alternativement de masses positives et négatives de la force  $\varepsilon$ ; soit 1, 3, 5, 7 les angles occupés par des pôles positifs et par 2, 4, 6, 8 ceux qui sont chargés par des pôles négatifs. Supposons encore que les angles correspondants de l'octogone inférieur soient chargés de pôles de sens contraire, et enfin que l'axe  $\xi$  soit placé de telle sorte que le plan terminé par l'axe  $\zeta$  et l'angle 1 forme avec le plan  $\xi\zeta$  l'angle  $\frac{\pi}{8}$ . La face 1, 8 de l'octogone est alors perpendiculaire à l'axe des x. Si  $\hat{\varepsilon}$  et  $\vartheta_1$  ont les mêmes significations que précédemment, l'influence électrique du système de pôles sera déterminée par l'expression :

(64) 
$$\Theta = 64a_4{}^5\varepsilon^{35}\cos\vartheta_1\sin^4\vartheta_1.$$

Pour le potentiel et ses quotients différentiels on aura les expressions :

(65) 
$$\mathbf{V} = -\Theta \frac{(x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3) z_1}{r_1^{11}}$$

$$\mathbf{X}_1 = -\Theta \frac{(3x_1^2 y_1 - y_1^3) z_1}{r_1^{11}} + 11\Theta \frac{(x_1^4 y_1 - x_1^2 y_1^3) z_1}{r_1^{12}}$$

$$(65') \quad \mathbf{Y}_1 = -\Theta \frac{(x_1^3 - 3x_1 y_1^2) z_1}{r_1^{11}} + 11\Theta \frac{(x_1^2 y_1^2 - x_1 y_1^4) z_1}{r_1^{12}}$$

$$\mathbf{Z}_1 = -\Theta \frac{x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3}{r_1^{11}} + 11\Theta \frac{(7x_1^3 y_1 - 3x_1 y_1^3) z_1}{r_1^{12}}$$

$$- 11.13\Theta \frac{(x_1^5 y_1 - x_1^3 y_1^3) z_1}{r_1^{13}}$$

$$- 11.13\Theta \frac{(x_1^5 y_1 - x_1^3 y_1^3) z_1}{r_1^{13}}$$

$$- 11.13\Theta \frac{(x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3) z_1}{r_1^{13}}$$

$$- 11.13\Theta \frac{(x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3) z_1}{r_1^{13}}$$

$$- 11.13\Theta \frac{(x_1^3 y_1^3 - x_1 y_1^5) z_1}{r_1^{13}}$$

$$\frac{\partial \mathbf{Z}_1}{\partial z_1} = -11\Theta \frac{x_1^3 y_1 - x_1 y_1^3}{r_1^{13}} \left(3 - 13\frac{z_1^2}{r_1^2}\right) z_1.$$

$$(66) \quad \frac{\partial \mathbf{Y}_1}{\partial z_1} = \frac{\partial \mathbf{Z}_1}{\partial y_1} = -\Theta \frac{x_1^3 - 3x_1 y_1^2}{r_1^{13}} \left(1 - 11\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)$$

$$+ 11\Theta \frac{x_1^3 y_1^2 - x_1 y^{14}}{r_1^{13}} \left(1 - 13\frac{z_1^2}{r_1^2}\right)$$

320 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

$$\begin{split} \frac{\partial \mathbf{Z_1}}{\partial \mathbf{x_1}} &= \frac{\partial \mathbf{X_1}}{\partial z_1} = - \ \Theta \ \frac{3x_1^2y_1 - y_1^3}{r_1^{11}} \ \left(1 - 11 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\ &+ 11\Theta \frac{x_1^4y_1 - x_1^2y_1^3}{r_1^{13}} \left(1 - 13 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) \\ \frac{\partial \mathbf{X_1}}{\partial y_1} &= \frac{\partial \mathbf{Y_1}}{\partial x_1} = - 3\Theta \ \frac{(x_1^2 - y_1^2)z_1}{r_1^{11}} + 11\Theta \frac{(x_1^4 - y_1^4)z_1}{r_1^{13}} \\ &- 11.13\Theta \frac{(x_1^4y_1^2 - x_1^2y_1^4)z_1}{r_1^{15}} \ . \end{split}$$

#### 10. Influence des conditions de symétrie sur les valeurs des sommes moléculaires

Les forces qui sont développées lors du déplacement du système moléculaire sur le point milieu A d'une molécule quelconque sont données par des sommes de la forme :

$$\sum \frac{x^{\alpha}y^{\beta}z^{\gamma}}{r^{\beta}}$$
 ,

qui s'appliquent à toutes les molécules du système à l'exception de la molécule considérée s'il y a un centre de symétrie,  $\alpha+\beta+\gamma$  doit être pair. Si l'axe des z est un axe de symétrie double, à chaque point possédant les coordonnées x,y,z, correspondra un autre point avec les coordonnées -x,-y,z. Lorsque par conséquent  $\alpha-\beta$  est impair, deux termes de la somme se détruiront toujours mutuellement, et celle-ci disparaîtra. Lorsque l'axe des x est un axe de symétrie double,  $\beta+\gamma$  ne pourra être qu'un nombre pair ; de même que  $\gamma+\alpha$  lorsque c'est le cas pour l'axe des y.

Lorsque le plan xy est un plan de symétrie, à chaque point x, y, z correspondra un point x, y, — z et la somme moléculaire disparaîtra toujours lorsque  $\gamma$  sera impair ; il en sera de même lorsque les autres plans de coordonnées seront des plans de symétrie. Lorsque les trois plans de coordonnées sont des plans de symétrie,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ne pourront pas avoir des valeurs impaires.

Propriétés de symétrie du système hexagonal. Supposons que les points milieux des molécules soient reportés de telle sorte que le réseau qu'ils forment soit symétrique par rapport aux trois plans de symétrie. mais qu'en outre l'axe des z soit un axe de symétrie sextuple. Nous pourrons obtenir une répartition des molécules de ce genre en traçant dans le plan xy un réseau de triangles équilatéraux pour lesquels la direction de l'un des côtés est parallèle à l'axe des x, tandis que le point milieu du système de coordonnées coïncide avec l'angle d'un triangle. Nous ajoutons à ce réseau qui se trouve dans le plan des xy des réseaux semblables, situés dans des plans équidistants et parallèles au plan xy. La projection de ces réseaux sur le plan des xy sera donnée par le premier réseau. Si nous considérons

$$\sum \frac{x^{\alpha}y^{\beta \beta \gamma}}{r^{\alpha}} ,$$

par rapport à ce système de points des sommes de la forme :

il est évident, d'après ce qui précède, que des valeurs impaires de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ne pourront pas exister. Si l'axe des z est un axe de symétrie sextuple, le système de points reviendra à son expression si nous effectuons une rotation de  $\frac{\pi}{3}$  autour de l'axe des z.

Si nous faisons tourner le système de coordonnées d'un angle égal, les valeurs des sommes rudiculaires n'en seront pas changées. Il en résulte les équations conditionnelles suivantes pour les sommes moléculaires :

$$\sum \frac{x^2 z \gamma}{r^2} = \sum \frac{y^2 z \gamma}{r^2} ,$$

$$\sum \frac{x^4 z \gamma}{r^2} = \sum \frac{y^4 z \gamma}{r^2} = 3 \sum \frac{x^2 y^2 z \gamma}{r^2} ,$$

$$\sum \frac{(x^6 + x^4 y^2) z \gamma}{r^2} = \sum \frac{(y^6 + x^2 y^4) z \gamma}{r^2} ,$$

$$\sum \frac{(x^6 - 5x^4 y^2 - 5x^2 y^4 + y^6) z \gamma}{r^2} = 0 ,$$

$$\sum \frac{x^6 z \gamma}{r^2} = \sum \frac{(2x^4 y^2 + 3x^2 y^4) z \gamma}{r^2} ,$$

$$\sum \frac{y^6 z \gamma}{r^2} = \sum \frac{(3x^4 y^2 + 2x^2 y^4) z \gamma}{r^2} ,$$

$$\sum \frac{(x^8 + 2x^6 y^2) z \gamma}{r^2} = \sum \frac{(y^8 + 2x^2 y^6) z \gamma}{r^2} ,$$

$$\sum \frac{(3x^6 y^2 - 10x^4 y^4 + 3x^2 y^6) z \gamma}{r^2} = \sum \frac{(3x^8 - 70x^4 y^4 + 3y^8) z \gamma}{r^2} = 0 .$$

ARCHIVES, t. XXXVI. - Octobre 1913.

(67)

24

Propriétés de symétrie des systèmes rhombiques, quadratiques et réguliers. Pour le système rhombique, les points milieux des molécules sont situés sur les point d'un réseau formé par des parallélipipèdes rectangulaires. Les trois axes de coordonnées sont des axes à symétrie double, et les trois plans de coordonnées des plans de symétrie. Il ne peut y avoir que des sommes moléculaires avec des puissances paires de x, y, z.

Pour le système quadratique, nous choisirons l'axe des z comme axe de symétrie quadruple; nous obtenons alors :

(68) 
$$\sum \frac{x^{2\sigma}y^{2z}z^{2\gamma}}{r^z} = \sum \frac{x^{2z}y^{2\sigma}z^{2\gamma}}{r^z}.$$

Pour le système régulier on a enfin :

(69) 
$$\sum \frac{x^{2\alpha}y^{2\beta}z^{2\gamma}}{r^{\alpha}} = \sum \frac{x^{2\beta}y^{2\gamma}z^{2\alpha}}{r^{\gamma}} = \sum \frac{x^{2\gamma}y^{2\alpha}z^{2\beta}}{r^{\alpha}} = \sum \frac{x^{2\gamma}y^{2\alpha}z^{2\beta}}{r^{\alpha}} = \sum \frac{x^{2\gamma}y^{2\beta}z^{2\alpha}}{r^{\alpha}} = \sum \frac{x^{2\gamma}y^{2\beta}z^{2\alpha}}{r^{\alpha}}.$$

11. Forces électriques qui prennent naissance lors de la déformation de systèmes moléculaires spéciaux

Nous substituerons dans ce qui suit, dans les expressions générales pour les composantes  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\xi'$ ,  $\eta'$ ,  $\zeta'$  les valeurs que nous avons déduites au  $\S$  8 pour les composantes de force des différents systèmes de pôles et leurs quotients différentiels. Nous introduirons en même temps les simplifications que comportent les conditions de symétrie du système.

I. Molécules avec système de pôles monoaxes. — Faisons coı̈n-cider l'axe des z du système de coordonnées avec la direction de l'axe électrique de telle sorte que les moments électriques  $\alpha$  et  $\beta$  soient égaux à 0. On a alors les valeurs suivantes pour les composantes  $\Xi$ , H, Z et  $\Xi'$ , H', Z':

$$\mathcal{E} = 3\Gamma \sum_{r_1} \frac{x_1 z_1}{r_1^5} \left( 1 - 5 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) a_{11}$$

$$- 15\Gamma \sum_{r_1} \frac{x_1 y_1^2 z_1}{r_1^7} a_{22}$$

$$+ 3\Gamma \sum_{r_1} \frac{x_1 z_1}{r_1^5} \left( 1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) a_{33} ,$$

DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ 323

$$+ 3\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^{3}} \left(1 - 10 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) a_{23}$$

$$+ 3\Gamma \sum \left(\frac{x_1^{12} + z_1^2}{r_1^{3}} - 10 \frac{x_1^{2} z_1^2}{r_1^{2}}\right) a_{31}$$

$$+ 3\Gamma \sum \frac{y_1 z_1}{r_1^{3}} \left(1 - 10 \frac{x_1^2}{r_1^{2}}\right) a_{12} ,$$

$$+ 3\Gamma \sum \frac{y_1 z_1}{r_1^{3}} \left(1 - 5 \frac{y_1^2}{r_1^{2}}\right) a_{12} ,$$

$$+ 3\Gamma \sum \frac{y_1 z_1}{r_1^{5}} \left(1 - 5 \frac{y_1^2}{r_1^{2}}\right) a_{22}$$

$$+ 3\Gamma \sum \frac{y_1 z_1}{r_1^{5}} \left(1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right) a_{33} ,$$

$$+ 3\Gamma \sum \left(\frac{y_1^2 + z_1^2}{r_1^{3}} - 10 \frac{y_1^2 z_1^2}{r_1^{7}}\right) a_{23}$$

$$+ 3\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^{5}} \left(1 - 10 \frac{y_1^2}{r_1^{2}}\right) a_{12} ,$$

$$Z = 3\Gamma \sum \frac{x_1^2}{r_1^{3}} \left(1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right) a_{11}$$

$$+ 3\Gamma \sum \frac{y_1 z_1}{r_1^{5}} \left(1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right) a_{22}$$

$$+ 3\Gamma \sum \frac{z_1^2}{r_1^{5}} \left(3 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right) a_{23} ,$$

$$+ 6\Gamma \sum \frac{y_1 z_1}{r_1^{5}} \left(2 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right) a_{23}$$

$$+ 6\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^{5}} \left(1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right) a_{31}$$

$$+ 6\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^{5}} \left(1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right) a_{12} .$$

$$\mathcal{Z} = -3\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^{5}} i \left(1 - \frac{3y_1^2}{r_1^{5}}\right) \cdot l + 3\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^{5}} m$$

$$Z' = 3\Gamma \sum \frac{y_1 z_1}{r_1^{5}} i - 3\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^{5}} m$$

Une rotation autour de l'axe des z ne peut exercer aucune influence puisqu'elle ne fait pas varier la position des axes électriques.

Pour le système triclinique, les formules précédentes peuvent être appliquées sans modification, puisque l'existence réelle d'un centre de symétrie n'apporte aucune simplification dans les valeurs des sommes moléculaires qui ne contiennent que des fonctions paires de x, y, z.

Si dans le système monoclinique l'axe des z est un axe à double symétrie polaire toutes les sommes affectées de produits impairs  $x^{\alpha}y^{\beta}$  disparaîtront ; en même temps le réseau formé par les points milieux des molécules possède un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe des z; par conséquent les puissances impaires de z sont exclues. Nous obtenons :

$$\mathcal{E} = 3\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left( 1 - 10 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) a_{23}$$

$$+ 3\Gamma \sum \left( \frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^7} \right) . a_{31}$$

$$H = 3\Gamma \sum \left( \frac{y_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{y_1^2 z_1^2}{r_1^7} \right) a_{23}$$

$$+ 3\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left( 1 - 10 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) . a_{31}$$

$$Z = 3\Gamma \sum \frac{x_1^2}{r_1^5} \left( 1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) a_{11} + 3\Gamma \sum \frac{y_1^2}{r_1^5} \left( 1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) . a_{22}$$

$$+ 3\Gamma \sum \frac{z_1^2}{r_1^5} \left( 3 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) a_{33} + 6\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^5} \left( 1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) . a_{12}$$

$$\mathcal{E} = -3\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^5} . l \qquad -\Gamma \sum \frac{1}{r_1^3} \left( 1 - \frac{3x_1^2}{r_1^2} \right) . m$$

$$H' = \Gamma \sum \frac{1}{r_1^3} \left( 1 - \frac{3y_1^2}{r_1^2} \right) . l \qquad + 3\Gamma \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^5} . m$$

$$Z' = 0 .$$

Cette formule correspond au groupe hémimorphe du système monoclinique. Le groupe hémiédrique est caractérisé par le fait qu'il existe un plan de symétrie perpendiculaire à l'axe des z. Si par conséquent nous plaçons les axes électriques de la molécule parallèlement à l'axe des x du système de coordonnées, les moments électriques B et  $\Gamma$  deviendront égaux à 0, et nous obtiendrons :

(72) 
$$\mathcal{E} = 3A \cdot \sum \frac{|r_1|^2}{r_1^5} \left(3 - 5\frac{|r_1|^2}{r_1^2}\right) \cdot a_{11} + 3A \cdot \sum \frac{|y_1|^2}{r_1^5} \left(1 - 5\frac{|r_1|^2}{r_1^2}\right) \cdot a_{22}$$

$$+ 3A \cdot \sum \frac{z_1^2}{r_1^5} \left(1 - 5\frac{|r_1|^2}{r_1^2}\right) \cdot a_{33} + 6A \cdot \sum \frac{|r_1|y_1}{r_1^5} \left(2 - 5\frac{|r_1|^2}{r_1^2}\right) \cdot a_{12}$$

$$\begin{split} \mathbf{H} &= 3\mathbf{A} \quad \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^{5}} \left(1 - 5 \frac{y_1^{2}}{r_1^{2}}\right) . a_{11} \\ &+ 3\mathbf{A} \quad \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^{5}} \left(1 - 5 \frac{y_1^{2}}{r_1^{2}}\right) . a_{22} \\ &- 15\mathbf{A}. \quad \sum \frac{x_1 y_1 z_1^{2}}{r_1^{7}} . a_{33} \\ &+ 3\mathbf{A} \quad \sum \left(\frac{x_1^{2} + y_1^{2}}{r_1^{5}} - 10 \frac{x_1^{2} y_1^{2}}{r_1^{7}}\right) . a_{12} \\ \mathbf{Z} &= 3\mathbf{A}. \quad \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^{5}} \left(1 - 10 \frac{z_1^{2}}{r_1^{2}}\right) . a_{23} \\ &+ 3\mathbf{A}. \quad \sum \left(\frac{x_1^{2} + z_1^{2}}{r_1^{5}} - 10 \frac{x_1^{2} z_1^{2}}{r_1^{7}}\right) . a_{31} \\ (72') \quad \mathcal{Z}' &= 3\mathbf{A}. \quad \sum \frac{x_1 y_1}{r_1^{3}} . n \quad , \quad \mathbf{H}' &= -\mathbf{A}. \quad \sum \frac{1}{r_1^{3}} \left(1 - 3 \frac{y_1^{2}}{r_1^{2}}\right) . n \\ \mathbf{Z}' &= \mathbf{A}. \quad \sum \frac{1}{r_1^{3}} \left(1 - 3 \frac{z_1^{2}}{r_1^{2}}\right) m \; . \end{split}$$

Dans le système rhombique, les trois plans de coordonnées sont des plans de symétrie du réseau qui se compose de parallélipipèdes rectangulaires; tous les produits à puissances impaires sont donc exclus, et nous obtenons les équations :

$$\mathcal{Z} = 3\Gamma. \sum_{i} \left( \frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^3} - 10 \frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^7} \right) . a_{31} ,$$

$$H = 3\Gamma \sum_{i} \left( \frac{y_1^2 + z_1^2}{r_1^5} - 10 \frac{y_1^2 z_1^2}{r_1^7} \right) . a_{23} ,$$

$$Z = 3\Gamma. \sum_{i} \frac{x_1^2}{r_1^5} \left( 1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) . a_{11}$$

$$+ 3\Gamma. \sum_{i} \frac{y_1^2}{r_1^5} \left( 1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) . a_{22} + 3\Gamma \sum_{i} \frac{z_1^2}{r_1^5} \left( 3 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) . a_{33} .$$

$$\mathcal{Z} = -\Gamma. \sum_{i} \frac{1}{r_1^3} \left( 1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2} \right) . m ,$$

$$H' = \Gamma. \sum_{i} \frac{1}{r_i^3} \left( 1 - 3 \frac{y_1^2}{r_i^2} \right) . l , \quad Z' = 0 .$$

Ces formules sont également valables pour le système quadratique, avec cette différence que l'axe des x et l'axe des y sont équivalents, puisque le réseau correspondant se compose de prismes quadratiques droits, dont les faces sont parallèles aux plans x z et y z. Les coefficients de  $a_{31}$  et  $a_{23}$ , comme ceux de  $a_{11}$  et  $a_{22}$ , de -m et de l, sont par conséquent égaux entre eux.

Les dernières formules sont également valables pour le système hexagonal, à la condition toutefois que l'axe des z soit un axe de symétrie sextuple du réseau. L'égalité des coefficients  $a_{31}$  et  $a_{23}$ ,  $a_{11}$  et  $a_{22}$  et — m et l découle des propriétés de symétrie du cristal.

(A suivre)

#### SUR

# L'ANALYSE DES GAZ COMBUSTIBLES PAR EXPLOSION

PAR

#### Enrique HAUSER

Membre de l'Académie Royale des Sciences de Madrid

C'est un fait connu que dans ces analyses, une partie de l'azote de l'air peut brûler dans l'explosion, faussant ainsi les résultats de l'analyse. Bunsen fut le premier qui signala l'importance de ce fait, en indiquant, pour les divers gaz combustibles, les proportions approximatives qu'il fallait employer pour éviter de telles causes d'erreurs. Ces travaux furent vérifiés un peu plus tard par Regnault et, après, par Doyère.

Dans ce genre d'analyses, nous devons étudier principalement la combustion des hydrocarbures de la série formenique, car les autres carbures peuvent être facilement absorbés ou bien être brûlés par combustion fractionnée, puisque sa présence près du méthane empêcherait de calculer la quantité d'éthane existante. On sait, en effet, qu'un mélange de volumes égaux d'hydrogène et d'éthane équivaut, pour les effets de la combustion, à celui d'un volume de méthane égal au total de ce mélange. Comme l'oxyde de carbone peut être absorbé également ou, plutôt, brûlé par combustion fractionnée, en même temps que l'hydrogène, on voit que le problème peut se réduire à celui d'un mélange de méthane et d'éthane.

Le professeur W. Hempel, dans un travail récent 1, se rap-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Zeitschrift fur Angewandte Chemie, 6 septembre 1912.

portant à l'analyse d'un mélange de ces gaz par explosion ou par combustion, dit que l'on peut craindre — si l'on ne prend pas des précautions spéciales — une combustion incomplète de ces gaz ou la combustion partielle de l'azote. Il propose, pour l'éviter, des méthodes grisoumétriques qu'il a ingénieusement perfectionnées.

A mon tour je crois qu'il est possible d'obtenir de bons résultats par explosion par l'emploi des deux méthodes suivantes:

1<sup>ro</sup> Approximative. — Ne brûlant pas l'azote en quantité pratiquement appréciable, en étudiant à cet effet la proportion plus convenable du mélange explosif qu'il faut employer.

 $2^{\rm me}$  Exacte. — En tenant compte de l'azote brûlé que, dans ce cas, et pour la partie qui s'oxyde, il faudra considérer comme un gaz combustible.

Etudions chacune de ces méthodes:

1<sup>re</sup> Méthode approximative. — Pour son étude, il faut considérer d'abord que, d'après les recherches de Jellineck et Nernst <sup>1</sup> la durée nécessaire d'une température déterminée pour atteindre la moitié de la valeur limite qui correspond à la réaction complète (à la pression atmosphérique) a les valeurs signalées dans le tableau suivant :

t° C.
1.227° . . . 1,26 jours
1.627° . . . 2,08 minutes
1.827° . . . 5,06 secondes
2.227° . . . 0,01 »

Or, les mélanges explosifs de méthane atteignent par combustion en vase clos, d'après Mallard et Le Chatelier eles températures maxima suivantes:

Si l'on compare ce tableau avec le précédent, on verra que c'est vers 8,33 °.0 de méthane que se trouve la limite qu'il ne

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ph. A. Guye, Fixation de l'azote, Bull. de la Soc. chim. de France, 1909, 20 oct., 5 nov.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Annales des Mines, 1883, p. 547.

faut pas dépasser si l'on veut éviter pratiquement la combustion de l'azote, car sans compter les effets de la pression sur la combustion de l'azote, lesquels doivent être très limités puisque celle-ci se produit sans contraction, c'est la température atteinte et sa durée qu'on doit considérer principalement pour calculer la quantité d'azote brûlé.

En effet, avec cette proportion de méthane et d'air à 25%, d'oxygène, l'explosion observée dans un eudiomètre sphérique (pipette Pfeiffer) est assez rapide pour qu'on puisse l'estimer de l'ordre d'un dixième de seconde et puisque, d'après les expériences de Mallard et Le Chatelier 1 l'explosion d'un mélange d'air et de méthane se propage en vase clos avec une vitesse de 0,94 mètres par seconde, et comme l'eudiomètre que j'ai employé a moins de 7 cm. de diamètre, la durée correspondante doit être 0.07:0.94=0.074''. Mais comme cette durée est le temps compris entre le commencement de l'explosion et le maximum de pression, et que la période d'incandescence dangereuse est à peu près égale au tiers de la durée de la première période, on déduit que la durée nuisible peut être estimée à 0,025". Or, la quantité d'azote brûlé, en rapport avec le temps, suivant à peu près une courbe parabolique, il est évident que la quantité d'azote qui brûlera en 0,025" sera, par rapport avec celle qui brûlerait en 5" la racine carrée de ce quotient, soit

#### $\sqrt{0,025:5} = 1/14$

Comme l'azote produit théoriquement à  $1760^{\circ}$  un volume de  $0,67^{\circ}/_{0}$  d'oxyde nitrique du volume d'air présent, soit une contraction finale de  $1^{\circ}/_{0}$ , équivalant à  $0,5^{\circ}/_{0}$  pour la moitié de la réaction, pendant le temps écoulé dans la période nuisible de l'explosion il serait de  $0,5:14=0,036^{\circ}/_{0}$  du volume d'air existant; et puisque dans l'explosion indiquée à  $8,33^{\circ}/_{0}$  de méthane, la contraction produite est de  $16,66^{\circ}/_{0}$ , soit le sixième du volume d'air employé, et c'est sur cette contraction que viendra s'accumuler l'erreur, il résulte que la valeur obtenue pour le méthane peut excéder en  $0,036\times 6=0,216^{\circ}/_{0}$ , soit un peu plus de 2 millièmes de sa teneur réelle, ce qui est presque

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Annales des Mines, 1883, p. 465.

sur l'analyse des gaz combustibles par explosion 329 dans les limites d'erreur admissibles dans ce genre d'ana-

lyses.

Ayant comme base ce nombre, un peu inférieur à celui indiqué par Bunsen (9,1), j'ai obtenu les résultats suivants, en opérant à pression constante pour les lectures, avec un appareil d'analyse dans lequel j'ai introduit quelques perfectionnements et que je décrirai prochainement. Le méthane employé provenait du carbure d'aluminium et il avait été purifié d'hydrogène par son passage à travers un tube de palladium, avec l'addition préalable de l'oxygène nécessaire. L'air employé pour l'explosion, contenait 25 % d'oxygène.

Dates	Volume du gaz c. c.	1/2 con-	CO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> °/o		
				Dé luit		Contenu
		traction		par explosion	par limite d'inflam- mabil = 6	Dans le mélango explosif
16/10/12	15,00	12,395	12,39	82,60	82,80	8,32
6/11/12	14,96	12,43	12,46	83,20	83,00	8,35
7/11/12	14,83	12,27	12,25	82,67	82,50	8,22

Ces trois résultats ont été obtenus sans élimination d'aucune analyse défectueuse. Dans leur exécution j'ai mis un grand soin pour éviter l'oxydation possible du mercure, que je fais sortir complètement de la pipette d'explosion, dans laquelle reste le mélange explosif en remplissant l'espace entre les deux robinets; cet espace est à peu près égal au volume de la burette où l'on mesure le mélange.

2<sup>ne</sup> Méthode. — Cette méthode, exacte en théorie, est la conséquence logique du fait bien connu de la combustion partielle de l'azote, élément qu'on ne doit plus considérer comme un gaz incombustible, si ce n'est que dans la portion qui ne prend pas part à la combustion; le problème se réduit en conséquence à l'étude de l'équation de combustion du gaz indiqué, pour les effets de l'analyse. Pour cela, nous rappellerons les faits suivants:

On sait que la combinaison de l'azote et de l'oxygène se fait, volume à volume, sous l'influence de la chaleur, pour former

NO; mais par refroidissement, et au-dessous de 600° C, d'après Dixon et Peterkin ¹, et en présence d'un excès d'oxygène ce gaz passe à l'état de  $N_2O_3$  et  $NO_2$ , qu'au-dessous de 150° il se polymérise en  $N_2O_4$ , lequel, comme c'est bien connu, en contact de l'eau froide produit la réaction  $N_2O_4+H_2O=NO_3H+NO_2H$ ; si l'eau n'est pas froide, on n'arrive à cette équation finale qu'en passant par des réactions intermédiaires.

On voit donc qu'un volume d'azote absorbe deux d'oxygène et du moment que le composé résultant est facilement absorbé par l'eau, il s'en suit que la combustion de l'azote doit produire une contraction trois fois égale à son volume si dans la chambre à explosion on fait passer, au moment précis, la quantité d'eau nécessaire. Donc on voit que si dans un mélange explosif contenant du méthane on brûle une partie de l'azote l'équation de combustion sera:

$$\begin{array}{c} Contraction = 2 \ (CH_4) + 3 \ (N) \\ (CO_2) = (CH_4) \end{array}$$

Ainsi, dans le cas d'une explosion avec combustion de l'azote, il ne faut pas partir de la valeur de la contraction pour déduire la valeur du méthane, mais bien de celle obtenue pour l'anhydride carbonique. Cependant il faut suivre une certaine méthode opératoire.

J'ai dit déjà ce qu'on doit faire pour éviter l'oxydation du mercure. Maintenant, je rappellerai que l'aspect de la flamme produite par l'explosion peut nous donner une idée des effets de la combustion : ainsi une flamme bleue indique un mélange pauvre en gaz combustible et signale peut-être une combustion incomplète ou imparfaite ; une flamme rougeâtre avec des bords roses est déjà bonne; lorsque cette flamme est jaune, on doit considérer la température comme excessive, mais quand elle est jaune avec des reflets argentés, on peut affirmer qu'il y a de l'azote brûlé. Dans ce dernier cas il sera possible d'obser-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Journal of the Chemical Society, v. LXXV, 1899, p. 613.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> La légère couche d'oxyde qui généralement couvre le mercure sert à fixer ensuite les acides dissous dans l'eau.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Voyez ma deuxième conférence: « El Grisu en las minas de carbon », 1908.

ver, si la pipette d'explosion est sèche, la production des vapeurs rutilantes après l'explosion; par contre, si la pipette est assez humide, on verra plus facilement, au lieu des vapeurs rutilantes, la formation de fumées blanches et denses, dues à la production de vapeurs acides, lesquelles ne se dissipent qu'après une dizaine de minutes, ou plus longtemps encore si l'atmosphère de la pipette n'est pas assez froide.

Si nous n'attendons pas l'évanouissement de ces fumées et mesurons la contraction en faisant passer de suite le gaz par la potasse pour absorber l'anhydride carbonique, nous obtiendrons des valeurs en excès pour les deux mesures et en conséquence une teneur trop élevée en méthane, comme il est arrivé à certains expérimentateurs.

Voici ma manière d'opérer: une fois l'explosion obtenue, je fais passer à l'eudiomètre où elle s'est réalisée, un volume déterminé d'eau, que je laisse agir sur le gaz de l'explosion le temps nécessaire à la disparition des fumées blanches; alors, en tenant compte de la pression partielle de l'acide carbonique (que l'on déduit facilement du volume absorbé après par la potasse) on peut calculer sans difficulté le volume de ce gaz qui s'est dissous dans le volume connu de l'eau employée pour absorber les vapeurs nitreuses. Voici un exemple des résultats obtenus:

Date	Volume du gaz c. c.	Contrac. c. c.	CO <sub>2</sub> c. c.	N brulé	CH4 º/o		
					Déduit (1)		Contenu
					par explosion	par limite d'inflamma- bilité == 6	dans le mélange explosif
31/3/13	24,45	38,65	17,83	1,00	72,92	72,80	12,05

L'air employé contenait à peu près 38 º/o d'oxygène ².

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> La détermination de la limite d'inflammabilité du gaz pour déduire sa teneur en méthane, a été faite au moyen de la burette Le Chatelier en suivant les instructions indiquées dans ma première conférence : « Leçons sur le Grisou », 1908.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Pour mieux comprendre la manière d'opérer, voici un exemple : L'appareil employé avait un volume de 150 cc. sans graduation entre

Si dans le gaz combustible qu'on analyse il existait de l'éthane avec le méthane, il faudrait pour faire le calcul de ces gaz, connaître leur volume total, ou ce qui est plus facile, mesurer directement le volume d'oxygène consommé; dans ce cas on pourrait formuler les trois équations suivantes, dans lesquelles les coefficients indiquent le volume du gaz compris entre parenthèses:

$$\begin{array}{c} ({\rm CO_2}) = ({\rm CH_4}) + 2\; ({\rm C_2H_6}) \\ {\rm Q} = {\rm Contraction} = 2\; ({\rm CH_4}) + 2.5\; ({\rm C_2H_6}) + 3\; ({\rm N}) \\ {\rm Oxyg\`{e}ne}\; {\rm consomm\'e} = ({\rm O_c}) = 2\; ({\rm CH_4}) + 3.5\; ({\rm C_2H_6}) + 2\; ({\rm N}) \end{array}$$

0 et 100, et gradué en cc. et dixièmes de cc. entre 100 et 150, dans une longueur de 50 centimètres cubes; il était donc facile d'apprécier le centième de centimètre cube. Le volume de la burette avait été contrôlé soigneusement et comme le volume de la portion 0-100 était de 100,12 cc., il fallait en tenir compte pour déduire un rapport au volume total.

Volume de l'air	
Après l'explosion	148,28 109,28
Différence des lectures	
Contraction	10.05
fût inférieure à 100	18,67 $127,95$ $110,47$
Différence des lectures $17,48$ $CO_2$ dissous + $0,35$	
$\label{eq:Anhydride carbonique} Anhydride \ carbonique \ . \ . \ 17,83$ Rapport du $\mathrm{CH_4}$ au volume total — 17,83 : 148,40	= 12,05

Calcul de CO, dissous dans l'eau

$$CO_2$$
 dissous = 2,07  $\times$  1,06  $\times$  0,16 = 0,35 cc.

Tous les volumes indiqués ont été réduits, au cours de l'analyse, à la pression et température initiales.

d'où l'on peut déduire facilement les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned} (C_2H_6) &= 2 \ (O_e) - 4/3 \ (Q + CO_2) \\ (CH_4) &= (CO_2) - 2 \ (C_2H_6) \\ (N) &= (C_2H_6) + Q - (O_e) \end{aligned}$$

Quoique faute de temps, je ne puisse pas encore présenter plusieurs résultats de cette deuxième méthode, je crois avoir exposé, avec clarté, les conditions générales du mode opératoire que je me propose de développer prochainement.

> Laboratoire de Recherches scientifiques de l'Ecole des Mines de Madrid, le 28 juillet 1913.

## THÉORIE MATHÉMATIQUE

DE

## L'ÉCHELLE MUSICALE

PAR

#### Alph. VAUCHER

(Suite) 1

# § 10. — Systèmes apériodiques et leur transformation approximative en échelles périodiques

Les échelles apériodiques ont à leur base deux intervalles indépendants dont les valeurs numériques ne sont pas puissances rationnelles l'une de l'autre ; elles renferment donc en principe celles dépourvues du caractère de coïncidence périodique des successions de tous les intervalles, parmi lesquelles seront examinées ici quelques-unes de celles ayant à leur base deux intervalles indépendants dont les valeurs numériques sont des fractions rationnelles.

On peut tout d'abord concevoir à la rigueur des échelles où, pour concilier le 3° et le 5° harmoniques, l'on aurait par exemple :

L'intervalle de  $12^{me}=x^s\,y^s=3$ , celui de  $17^{me}=x^{12}\,y^4=5$ , par suite la sixte  $x^4y=\frac{5}{3}$  et l'équation I sera satisfaite par

$$z_0 = \frac{3}{\sqrt[4]{5}} = 2,00622 \; . \; , \; \; z = \sqrt[4]{\bar{5}} = 1,4953 \; . \; , \; \; c = \frac{5^{\frac{12}{4}}}{3^{\frac{7}{4}}} = 0,9556$$

et une tierce majeure 
$$= x^2 = \frac{3^{\frac{3}{2}}}{5^{\frac{3}{2}}} = \frac{\sqrt{125}}{9} = 1,2422$$
, etc.

En posant par contre 
$$z = x^3y = \frac{3}{2}$$
  
et une tierce majeure  $x^2 = \frac{5}{4}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Voir Archives, septembre 1913, t. XXXVI, p. 239.

par suite la 7<sup>me</sup> majeure 
$$x^5y = \frac{15}{8}$$

on trouve d'après l'équation I:

un octave 
$$z_0 = \frac{3^2}{2\sqrt{5}} = 2,0125$$

la sixte majeure 
$$x^4y = \frac{4}{3\sqrt{5}} = 1,6771$$

et le comma 
$$c = \frac{5^{\frac{7}{2}}}{2^5 \cdot 3^2} = 0,97624$$
, etc.

De telles échelles dont l'octave n'est pas rigoureusement harmonique, dont un exemple a déjà été donné parmi celles périodiques du § 9, n'ont qu'un intérét secondaire.

De celles par contre qui sont basées avant tout sur l'octave harmonique  $z_0=2$ , sont calculées sous colonnes 1 à 7 et 10 du tableau annexé III, les suivantes, basées en outre sur les intervalles de :

- 1) Sec. maj.  $^{10}/_{9}$  (ou son complément, la  $7^{\rm me}$  min.  $^{9}/_{5}$ ), conduisant à : c =  $2^{5}.5^{6}.3^{-12} = 0.9486$  et à z = 1.4907 ( $^{1}$ )
- 2) Sixte maj.  $^5/_3$  (ou son complément, la tierce min.  $^6/_5$ ), conduisant à : c =  $5^4 \cdot 3^{-4} \cdot 2^{-3} = 0.9645$  et à z = 1.4933
- 3) Tierce maj.  ${}^{5}/_{4}$  (ou son complément, la sixte min.  ${}^{8}/_{5}$ ), conduisant à :  $c = 5^{3} \cdot 2^{-7} = \frac{125}{128} = 0{,}9765$  et à  $z = \sqrt[4]{5} = 1{,}4953$
- 4) Sixte aug.  $^{7}/_{4}$  (ou s/complt, la dble sec. min. ==  $\frac{\text{mibb}}{\text{ut}}$  =  $^{8}/_{7}$ , condt à:

$$c = 7^{\frac{6}{5}} \cdot 2^{-\frac{17}{5}} = 0,9786$$
 et à  $z = 1,4956$ 

5)  $7^{\rm me}$  maj.  $^{15}/_{\rm 8}$  (ou son complément, la sec. min.  $^{16}/_{15}$ ), conduisant à :

$$c = 15^{\frac{12}{5}} \cdot 2^{\frac{47}{5}} = 0,9858$$
 et à  $z = 1,4963$ 

6) Quarte dim.  $^5/_4$  (ou s/ compl<sup>t</sup>, la quinte augm.  $=\frac{\text{sol}\sharp}{\text{ut}}=^8/_5$ ), cond<sup>t</sup> à :

$$c = 2^{\frac{5}{2}}.5^{-\frac{3}{2}} = 1,0120$$
 et à  $z = 1,4998$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Je rappelle que la quinte z est reliée au comma c par la relation  $z=z_0^{\frac{7}{12}}c^{\frac{1}{12}}$ , soit ici par  $z=2^{\frac{7}{12}}c^{\frac{1}{12}}$ .

7) Quinte 
$$\frac{3}{2}$$
 (ou son complément, la quarte  $\frac{4}{3}$ ), conduisant à :  $c = 3^{12} \cdot 2^{-19} = \frac{531441}{524288} = 1,01364(1)$  et à  $z = 1,5000$ 

Cette échelle sous chiffre 7 est celle de Pythagore ou des quintes harmoniques. Les notes naturelles, sauf le fa, et toutes les notes diésées y sont formulées par des puissances entières de 3, divisées par des puissances entières de 2, le fa et toutes les notes bémolisées par des puissances entières de 2 divisées par des puissances entières de 3.

La seconde majeure devient 
$$x=\frac{3^2}{2^3}=\frac{9}{8}$$
 son intervalle complémentaire la  $7^{\text{me}}$  mineure  $=\frac{2^4}{3^2}=\frac{16}{9}$  la seconde mineure  $=\frac{2^8}{3^5}=\frac{256}{243}=:=1,0535$  la seconde chromatique  $=\frac{x}{y}=\frac{3^7}{2^{11}}=\frac{2187}{2048}=1,0679$  sa valeur inverse  $=\frac{y}{x}=0.9364$ , etc....

selon colonnes 7 et 7 bis du tableau III.

10)  $7^{\text{me}}$  mineure  $\frac{7}{4}$  (ou son intervalle complémentaire la seconde majeure  $\frac{8}{7}$ ), conduisant à :

$$c = \frac{1}{2} \left(\frac{8}{7}\right)^6 = 1,1141$$
 et à  $z = 1,5120$ 

Les échelles apériodiques, d'un nombre de notes théoriquement infini, n'auront tous leurs degrés sous forme de fraction rationnelle que si l'octave et la quinte ou la quarte sont de cette forme; cela résulte directement des propriétés de ces intervalles établies au § 8. On peut toujours les rapprocher d'autant qu'on voudra d'échelles périodiques. Ainsi, sans entrer dans les calculs correspondants, l'échelle sous (3) où le comma,

 $<sup>^{1}</sup>$  Ce chiffre est compris entre les fractions  $\frac{74}{73}$  et  $\frac{75}{74}.$ 

THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉCHELLE MUSICALE 337 de sens négatif, entre un nombre de fois irrationnel 29,226 dans l'octave, où z = 1,4953, sera voisine de l'échelle périodique caractérisée par

$$c = 2^{-\frac{1}{29}}$$

par suite où

$$z = 2^{\frac{101}{174}} = 1{,}4957$$

qui a par octave 174 degrés, dont 6 dans le comma.

L'échelle de Pythagore sous (7), avec un comma de sens positif, entrant 51,147 fois dans l'octave. 8,691 dans la seconde majeure, 3,845 dans la seconde mineure, où la quinte

$$z = \frac{3}{2} \sim 20,585$$

peut être rapprochée des échelles périodiques suivantes :

$$c=rac{1}{2^{51}}=1{,}01368$$
, où par suite  $z=rac{179}{306}=1{,}50001$  échelle de 306 degrés, dont 6 dans le comma.

c == 
$$2^{\frac{1}{52}}$$
 = 1,01342, où par suite z =  $2^{\frac{365}{624}}$  = 1,49997 échelle de 624 degrés, dont 12 dans le comma.

c = 
$$2^{\frac{1}{53}}$$
 = 1,01316, où par suite z =  $2^{\frac{31}{53}}$  = 1,49994 échelle de 53 degrés égaux au comma.

c = 
$$2^{\frac{5}{301}}$$
 = 1,01159, où par suite z =  $2^{\frac{176}{301}}$  = 1,49975 échelle de 301 degrés, dont 5 dans le comma.

Cette dernière échelle n'est mentionnée ici que parce qu'elle envisage une division de l'octave en 301 parties, le « savart » des physiciens <sup>1</sup>. Il y a du reste plusieurs échelles périodiques de 301 notes (voir § 9). Celle basée sur 176 savarts par quinte, soit 51 par seconde majeure et 23 par seconde mineure, donnée comme l'une des transformations de l'échelle de Pythagore en échelle périodique, n'est d'ailleurs pas l'expression la plus simple et la plus approchée de cette dernière; à cet égard, la

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Le savart est une unité conventionnelle, dont la raison d'être est l'abréviation de certains calculs, le nombre 301 étant formé des trois premières décimales du log. vulgaire de 2.

338 THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉCHELLE MUSICALE graduation en commas de <sup>1</sup>/<sub>4</sub> de seconde mineure, soit de 53 notes par octave, traitée au § 9 et au tableau II, est préférable.

On transformerait de même l'échelle apériodique sous (10) où c=1,1141 et z=1,5120 en une échelle périodique, où  $c=2^{\frac{1}{6}}=1,1225$ , soit

$$z = 2^{\frac{43}{72}} = 1,5128$$

de 72 degrés dont 12 dans le comma, etc.

#### III. — L'ÉCHELLE MUSICALE RÉELLE

VIS-A-VIS DES PRÉCÉDENTES ET DE CELLE DES PHYSICIENS

#### § 11. — Elimination de diverses échelles

Si, en dehors de toute identification prématurée de telle ou telle note musicale avec le son harmonique le plus rapproché, on étudie, autant que possible expérimentalement, les 8 échelles apériodiques mentionnées au § 10 et chiffrées au tableau n° III, l'on constatera tout d'abord que celles sous (1), (2) et (10) sont à exclure : les deux premières parce qu'elles aboutissent à un ut<sup>b</sup> coïncidant sensiblement avec un si<sup>z</sup>, ce qui, du point de vue musical, est un non-sens; la dernière, sous (10), parce que, d'une part elle aboutit à une exagération inverse des précédentes, outrepassant même la caricature des systèmes à comma de sens positif. esquissée au § 9 et calculée sous colonne 9 du tableau III, d'autre part elle a à sa base un si<sup>b</sup> identifié au 7° harmonique <sup>1</sup> de la tonique ut, qu'une oreille moyenne reconnaît facilement sortir de l'échelle musicale.

De ce fait, l'on ne peut que se montrer très réservé sur

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nous supposons connue la théorie des harmoniques ; comme d'usage et par simplification de numérotation, nous considérons la tonique fondamentale comme premier harmonique.

THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉCHELLE MUSICALE

l'exactitude des rapports d'harmoniques

$$\frac{5}{3}$$
 et  $\frac{6}{5}$  ,  $\frac{9}{5}$  et  $\frac{10}{9}$ 

énoncés souvent comme valeur de la sixte majeure et de la tierce mineure, de la 7° mineure et de la seconde majeure, ou sur celle d'une autre 7° mineure chiffrée parfois à  $\frac{7}{4}$ , diffèrent de la première dans la proportion

$$\frac{36}{35} = 0,9722$$

Sont en outre à exclure les échelles sous (3) et (4), en particulier pour les raisons suivantes :

a) Si l'on émet successivement les harmoniques 3, 4 et 5, ou 3 et 5, ou 4 et 5, expérience aisée à faire sur un violon par exemple, le dernier son est perçu comme un peu trop bas par les oreilles quelque peu exercées ou sensibles.

b) L'échelle sous (3) basée sur la tierce harmonique  $\frac{5}{4}$  coı̈ncide presque exactement avec celle sous (4) calculée sur un la $z = \frac{7}{4}$ ; son exactitude est donc subordonnée à celle d'un laz représenté par le 7° harmonique; ce dernier étant déclaré d'ailleurs en dehors de l'échelle musicale, il est difficile de concevoir que le 5° puisse y rentrer exactement.

A admettre même que les accords musicaux des intervalles complémentaires de tierce majeure et sixte mineure, soient par excellence les rapports des harmoniques  $\frac{5}{4}$  et  $\frac{8}{5}$ , on ne saurait donc en déduire que le 5° harmonique soit assimilable d'une manière absolue à l'un des degrés des notes de l'échelle musicale émises successivement.

Il est moins aisé de se prononcer sur les échelles sous (5), (6), (7) et (8), auxquelles nous reviendrons, après avoir présenté quelques remarques sur celle des physiciens.

### § 12. — L'échelle des physiciens, dite de Zarlin

L'échelle de Zarlin ne présente pas les caractères définissant, dans notre étude, une échelle musicale mathématique. Elle a

en effet à sa base plusieurs harmoniques ne pouvant figurer simultanément dans une échelle fonction de deux seuls intervalles indépendants.

Elle comporte les valeurs numériques

$$1 \quad \frac{9}{8} \quad \frac{5}{4} \quad \frac{4}{3} \quad \frac{3}{2} \quad \frac{5}{3} \quad \frac{15}{8} \quad 2$$

par rapport à ut,, pour les notes

soit entre les notes naturelles successives les intervalles :

$$\frac{9}{8}$$
  $\frac{10}{9}$   $\frac{16}{15}$   $\frac{9}{8}$   $\frac{10}{9}$   $\frac{9}{8}$   $\frac{16}{15}$ 

échelle différente de celle de Pythagore susmentionnée, dans les notes mi, la et si. Qu'on l'établisse d'après la notion imprécise des rapports simples 1 ou d'après celle moins ancienne du rôle des harmoniques dans l'affinité des sons, l'on constate à sa base l'identification absolue des intervalles musicaux définis comme octave, douzième et dix-septième, aux intervalles de la note fondamentale à son 2°, 3° et 5° harmoniques °; par rapport à une tonique ut, ces trois harmoniques sont donc assimilés aux notes ut, sol, et mi2, considérées comme semblables de celles ut, mi, sol, constituant l'accord parfait; on en déduit la quinte à  $\frac{3}{2}$ , la tierce majeure à  $\frac{5}{4}$ , la quarte à  $\frac{4}{3}$ , la tierce mineure à  $\frac{6}{5}$ , la sixte mineure à  $\frac{8}{5}$ .

Le ré, est déterminé comme semblable à un ré, à une quinte

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Les vertus attribuées aux rapports simples ont déjà été défendues par Tartini qui en déduisit un classement en consonances et dissonances; mais ce qu'on en trouve comme démonstration me paraît être une simple représentation géométrique de sa manière de voir.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Au dedans d'un même octave il n'y a, à proprement parler, aucune note harmonique; la liaison intime de deux notes ne différant que d'intervalles d'octaves autorise dans une certaine mesure à considérer comme harmonique une note telle qu'un sol<sub>0</sub> =  $\frac{3}{9}$  ou un mi<sub>0</sub> =  $\frac{5}{4}$ . Mais il ne faudrait pas exagérer semblable liaison d'idées et considérer comme note harmonique une note telle que  $\frac{3^4}{9^6}$ , le mi<sub>0</sub> de l'échelle de Pythagore.

 $\frac{3}{2}$  du sol, ou, ce qui revient au même, comme semblable à un ré $_3$  identifié au  $9^e$  harmonique.

Le  $\mathrm{si}_{\scriptscriptstyle 0}$  est considéré comme à une tierce  $\frac{5}{4}$  du  $\mathrm{sol}_{\scriptscriptstyle 0}$  ou, ce qui revient au même, comme semblable à un  $\mathrm{si}_{\scriptscriptstyle 3}$  identifié au  $15^{\circ}$  harmonique.

Sont laissés de côté comme sortant de l'échelle musicale les harmoniques nombres premiers au-dessus du 5°, dont

Quant au fa<sub>0</sub> et au la<sub>0</sub>, le premier est pris à une quarte  $\frac{4}{3}$  d'ut<sub>0</sub> ou à une quinte  $\frac{3}{2}$  au-dessous d'ut<sub>1</sub>, le second, à une tierce  $\frac{5}{4}$  au-dessous d'ut<sub>1</sub>, ce qui revient à considérer la succession des notes  $\underline{ut_0}$ , fa<sub>0</sub>, la<sub>0</sub> comme semblable à celle des harmoniques 3, 4, 5, identifiés d'ailleurs à sol<sub>1</sub>,  $\underline{ut_2}$ ,  $\underline{mi_2}$ .

Sans discuter ici le bien-fondé de ces combinaisons, il faut constater qu'elles aboutissent à une échelle, qui n'est pas rigoureusement celle musicale où l'on trouve la similitude des successsions ut<sub>0</sub>, ré, mi, fa et sol<sub>0</sub>, la, si, ut<sub>1</sub> et l'égalité des six quintes fondamentales. Elles font au contraire ressortir parmi les intervalles fondamentaux (voir § 2).

$$\begin{cases} \text{5 quintes de valeur } \frac{3}{2} \text{ et une, celle } \frac{\text{la}_0}{\text{r\'e}_0} = \frac{40}{27} = 1,4815^* \\ \text{5 quartes} \quad \text{»} \quad \frac{4}{3} \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \frac{\text{r\'e}_1}{\text{la}_0} = \frac{27}{20} = 1,3500^* \end{cases} \\ \begin{cases} \text{2 tierces mineures } \frac{6}{5} = 1,20 \quad \text{et une, celle } \frac{\text{r\'e}_0}{\text{fa}_0} = \frac{32}{27} = 1,1852^{\circ\circ} \\ \text{2 sixtes majeures } \frac{5}{3} = 1,6667 \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \frac{\text{r\'e}_1}{\text{fa}_0} = \frac{27}{16} = 1,6875^{\circ\circ} \end{cases} \\ \begin{cases} \text{3 sec. maj^{res} } \frac{9}{8} = 1,1250 \text{ et deux, celles } \frac{\text{m\'e}_0}{\text{r\'e}_0} = \frac{\text{la}_0}{\text{sol}_0} = \frac{10}{9} = 1,1111^{\circ\circ} \\ \text{3 septems min^{res} } \frac{16}{9} = 1,1778 \quad \text{»} \quad \text{»} \quad \frac{\text{r\'e}_1}{\text{m\'e}_0} = \frac{\text{sol}_0}{\text{la}_0} = \frac{9}{5} = 1,8000^{\circ\circ} \end{cases}$$

<sup>\*</sup> Valeur en dehors des limites compatibles à cet intervalle, v. § 3.

<sup>&</sup>quot;Les intervalles sous les mêmes accolades sont complémentaires.

Les intervalles de même nom ci-dessus diffèrent dans le rapport

$$\frac{5.2^4}{3^4} = \frac{81}{80} = 1,0125$$

le comma des physiciens, à ne pas confondre, en principe, avec l'intervalle ainsi désigné jusqu'ici.

Seuls ont dans cette échelle des valeurs mieux définies, les trois tierces majeures  $\frac{5}{4}$  et leurs trois intervalles complémentaires de sixte mineure  $\frac{8}{5}=1,60$ , les deux secondes mineures  $\frac{16}{15}=1,0667$  et leurs intervalles complémentaires de 7° majeure  $\frac{15}{8}=1,8751$ ,

enfin l'unique quarte augmentée  $\frac{si_0}{fa_0} = \frac{45}{32} = 1,4063$ 

et l'unique quinte diminuée  $\frac{fa_1}{si_0} = \frac{64}{45} =$  1,4222

Mais la différence de ces deux derniers intervalles, qui est :

$$\frac{45 \times 45}{32 \times 64} = \frac{3^2.5}{2^{11}} = \frac{2025}{2048} = 0,989$$

et définit ce que les musiciens appellent le comma, est ici en sens inverse de ce qu'ils prétendent généralement en lui assimilant, peut-être à tort, la valeur du comma pythagoricien

$$\left[\frac{3^{12}}{2^{19}} = 1,01364\right]$$

Mais en fait, le comma, tel que nous l'avons défini, différence d'une seconde majeure à deux secondes mineures, prend ici deux valeurs,

celle-ci dessus, 
$$\frac{9/8}{\binom{16}{15}^2} = 0,989$$
 et celle  $\frac{10/9}{\binom{16}{15}^2} = 0,977$ 

différent l'une de l'autre dans le rapport

$$\frac{2^4.5}{3^4} = \frac{81}{80}$$

Ce rapport  $\frac{81}{80}$  est aussi celui des mi, la et si de l'échelle de Pythagore aux notes ainsi désignées dans la gamme des physiciens. En conséquence, il est encore le rapport de la seconde mineure

$$\frac{16}{15}=1{,}0667\quad \text{de l'échelle des physiciens}$$
 à la seconde mineure  $\frac{2^8}{3^5}=\frac{256}{243}=1{,}0535$  de celle de Pythagore

En ce qui concerne la position des notes accidentées, objet de nombreuses controverses, il est plutôt oiseux de vouloir la fixer dans cette échelle, attendu qu'elle y est en principe variable suivant la tonique; un ut y est différent en ton de ré et en ton de mi majeurs.

En ton de ré, non seulement le fa et l'ut doivent être altérés dans le rapport

$$\frac{135}{128} = 1,0547$$

mais le mi et le fa doivent l'être dans celui de  $\frac{81}{80}$  .

En ton de la majeur, les fa, ut et sol naturels devraient y être diésés dans le rapport  $\frac{25}{24}$ , tandis que le ré devrait y être baissé dans le rapport  $\frac{80}{81}$ , c'est-à-dire légèrement bémolisé, etc.

En ton de fa majeur on rencontre un si<sup>b</sup> dont l'accident vaut  $\frac{128}{135}$ , et si l'on prend ce si<sup>b</sup> comme tonique, en passant par mi<sup>b</sup>, etc., on tombera en ton de la<sup>b</sup> sur un autre si<sup>b</sup>, dont l'accident sera

$$\frac{128}{135} \times \frac{80}{81} = \frac{2^{11}}{3^7} = \frac{2038}{2187}$$

le bémol de l'échelle de Pythagore.

En réalité, les tonalités, en dehors de celles des notes naturelles, ne sont pas définies dans cette échelle <sup>1</sup>, et si l'on y trouve facilement certain fa<sup>2</sup> différent de certain sol<sup>b</sup> dans le rapport

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pour ces 7 tonalités, il faut déjà 18 notes, soit 11 en dehors des 7 naturelles, à savoir : 3 notes (fa, ut, la) munies d'un accident  $\frac{135}{128}$ ,

344 THÉORIE MATHÉMATIQUE DE L'ÉCHELLE MUSICALE ci-dessus de 0,989, on trouvera un autre fa# différent d'un autre solb dans le rapport

$$\frac{5.3^8}{2^{15}} = \frac{32805}{32768} = 1,00113$$

et on pourra trouver aussi d'autres notes diésées différant des bémolisées voisines dans le rapport

$$\frac{3^{12}}{2^{19}}$$
 = 1,01364 le comma de Pythagore

Tout ceci cotoye l'anarchie et est assez contraire au sentiment des musiciens que, sur ce point, nous partageons entièrement; cela ne saurait être accepté sans réserves.

Nous ne comprenons pas davantage la notion, rencontrée dans la littérature, d'un tempérament théorique à la gamme des physiciens, en dehors de l'échelle uniformément tempérée sous colonne 8 du tableau III, à moins d'envisager à la rigueur comme tel l'une des échelles apériodiques du § 10 sous 1, 2, 3, 5, 7, dont les trois premières sont toutefois à éliminer pour les motifs exposés au § 11. Il ne nous reste donc guère dans les échelles pouvant assumer un tel rôle que celle de la 7° majeure  $\frac{15}{8}$ , sous colonne 8 du tableau III, sorte de compromis entre les exigences du 3° et du 5° harmoniques, conduisant à un comma de valeur un peu inférieure à 1, et celle de Pythagore, ayant sensiblement le comma de valeur inverse. C'est à cette dernière que M. Prevost et d'autres donnaient leur préférence ; elle nous suggère les remarques sommaires qui suivent :

L'échelle de Pythagore, très voisine de celle calculée aussi sous colonne 6 sur base d'un fa^b  $=\frac{5}{4}$ , à laquelle l'on a attribué

<sup>4</sup> notes (fa, ut, sol, ré) munies d'un accident  $\frac{25}{24}$ , 2 notes (la et mi) munies d'un accident  $\frac{81}{80}$ , 1 note (ré) munie d'un accident  $\frac{80}{81}$  et 1 note (si) munie d'un accident  $\frac{128}{135}$ .

trop exclusivement certaines propriétés mathématiques, qu'elle partage en réalité avec toutes les échelles envisagées dans notre étude, en dehors de celle des physiciens, est, il est vrai, la plus simple de celles apériodiques dont tous les degrés, en nombre infini, puissent être exprimés sous forme de fraction rationnelle; mais elle ne nous paraît pas entièrement celle des musiciens, d'une part, parce que nous ne sommes pas arrivés à constater la présence d'un comma de valeur supérieure à l'unité : ceci même sur le violon dont l'accord par quintes, à les supposer d'un rapport  $\frac{3}{2}$ , en laisserait volontiers admettre la possibilité.

La prétendue surélévation d'un fa‡ sur un solb paraît donc plus attribuable à la tradition du comma de Pythagore transformée en celle du comma de  $^{1}/_{9}$  de ton, qu'aux expériences réelles de l'oreille; à supposer qu'il en fut autrement, des violonistes ne devraient pas se permettre de donner successivement les 3°, 4° et 5° harmoniques du son fondamental, le 3° rentrant dans une échelle mathématique où le comma est de valeur c > 1, le 5° rentrant dans une autre où le comma est de valeur c < 1. Autrement énoncé, le 5° harmonique de la tonique ut est alors très sensiblement non un mi₂, mais un fa₂b; le 7° harmonique ne devrait pas alors être considéré comme sortant vraiment de l'échelle musicale, mais comme s'y assimilant à un ut₃bb (¹).

D'autre part, si l'on reconnaît nettement que le 7° harmonique sort de l'échelle musicale et si une oreille quelque peu délicate ressent encore comme un peu trop bas le 5° harmonique donné pour le mi de la tonique ut, on peut se demander jusqu'à quel point il est juste de vouloir identifier d'une manière absolue la quinte musicale à celle de valeur  $\frac{3}{2}$ , résul-

$$\left(\frac{2^{11}}{3^7}\right)^2 = \frac{2^{22}}{3^{14}} = 1,7539$$

Sa valeur  $\frac{7}{4}=1,75$  est comprise entre l'ut<sub>1</sub>bb et le ré<sub>1</sub>4b ou leurs synonymes de mi<sub>0</sub>5# et fa<sub>0</sub>4# de l'échelle c  $=2^{\frac{1}{53}}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> L'ut<sup>bb</sup> de l'échelle de Pythagore est

tant des intervalles d'octave et de douzième identifiés à ceux du son fondamental à ses 2° et 3° harmoniques.

Il n'est point invraisemblable de supposer que l'échelle à proprement parler musicale, au moins lorsqu'il s'agit de notes émises successivement, soit, au-dedans de l'échelle d'un octave harmonique, bien que résultant en grande partie des autres harmoniques, dépourvue de tout degré coïncidant rigoureusement avec tel d'entre eux. Avant de formuler nos conclusions à cet égard, les remarques qui suivent nous paraissent encore utiles.

§ 14. — Quelques remarques sur le 1,4 de ton, les successions d'intervalles semblables et les tonalités

Si l'on peut appeler quart de ton la division d'une seconde mineure en deux intervalles de valeur voisine de celles indiquées en note au § 2, ou d'environ 2 commas de Pythagore, il est plus discutable d'en parler comme d'un intervalle de l'échelle musicale.

En dehors de liaison physique ou esthétique, d'ailleurs douteuse, avec cette dernière, une échelle du ¹/₄ de ton, en fait non définie tant que celui-ci ne l'est pas par une somme algébrique de secondes majeures et mineures, différente de celle définie par un comma de ¹/₃ de seconde majeure et de ¹/₄ de seconde mineure conduisant à une division réelle de l'octave en 53 commas et non en ¹/₄ de ton, n'est pas concevable, comme formée de 24 quarts de ton par octave Elle ne pourrait tout au moins l'être que par la juxtaposition de deux échelles de 12 notes par octave, accordées à ¹₄ de ton d'écart, entre lesquelles n'existerait aucune liaison musico-mathématique, telle que celle à la base de notre étude. Il serait en particulier impossible de passer de l'une à l'autre par successions de quintes ou quartes, cela ressort directement des considérations exposées au § 9 sur les systèmes périodiques.

Mais sans sortir entièrement de ces liaisons, semblables prétentions modernes sur lesquelles nous n'insisterons pas davantage ici, ne sont en tout cas pas soutenables sans l'admission d'un comma de valeur fixe et différente de l'unité. Or il y a certaines successions de notes, qu'on les envisage comme passages d'ornementation, chromatiques, enharmoniques, etc., peu importe leur dénomination, qui n'explique pas grand'chose, qu'il serait fautif de considérer à la lettre de l'écriture musicale sans l'acceptation tacite d'un comma de valeur c=1. Qu'il s'agisse par exemple :

1° De la gamme chromatique de 12 intervalles, dont 7 de seconde mineure y et 5 de seconde chromatique  $\frac{x}{y}$ , à la lettre, inégaux et, qu'on les écrive sous l'une des formes usuelles ou sous l'une de celles indiquées au schéma  $\S$  4, répartis sans symétrie. Les successions de 12 secondes mineures seraient exactement :

$$(ut_0)\,r\acute{e}_0{}^b,mi_0{}^{bb},fa_0{}^{bb},sol_0{}^{bbb},la_0{}^{4b},si_0{}^{5b},ut_1{}^{5b},r\acute{e}_1{}^{6b},mi_1{}^{7b},fa_1{}^{7b},sol_1{}^{8b},la_1{}^{9b}$$

dont la 12° note diffère d'ut, de 5 commas.

2º De passages tels que ut ut# ré ré# mi ut sol, où à la lettre :

$$ut\text{-}ut\text{=}=\frac{x}{y}\quad et\quad ut\text{=-r\'e}=y\;,\quad etc.$$

$$\frac{x^2}{v}$$
 (mib-fa# et sol-la#)

différent des précédentes d'un comma, correspondant à l'identité

$$(xy)^3\,\frac{x^2}{v}=x^5y^2=z_0$$

tandis que les successions exactes de tierces mineures seraient

$$(xy)^3 = (ut_0) \operatorname{mi}_0{}^b$$
,  $\operatorname{sol}_0{}^b$ ,  $\operatorname{si}_0{}^{bb}$ ,  $\operatorname{r\acute{e}_1}{}^{bb}$ ,  $\operatorname{fa}_1{}^{bb}$ ,  $\operatorname{la}_1{}^{bbb}$ , etc...

 $4^{\rm o}$  De successions de 3 tierces majeures par octave, telles :  $ut_0 mi_0 sol_0 \sharp ut_1$ , comprenant à la lettre 2 tierces majeures et une quarte diminuée  $x\,y^2$ , selon l'identité  $(x^2)^2\,x\,y^2=x^5\,y^2=z_0$ , tandis que les successions exactes de tierces majeures  $x^2$ , seraient

$$x^{23} = (ut_0) mi_0 sol_0 = si_0 = re_1 = fa_1 = ,$$
 etc...

5° D'une succession de quartes augmentées et quintes diminués, telles fa,-si,-fa,-si,, etc. ou ut,-fa,-ut,-fa,-, etc.

6° D'une succession de secondes majeures, par exemple de 6 par octave, ne comprenant à la lettre que 5 secondes majeures x et un 6° intervalle, y2, la double seconde mineure, sorte de mélodie d'allure moderne, tandis que les successions exactes xº seraient déterminées par

$$(ut_0)$$
 ré mi fa", sol", la", si",  $ut_1$ ", etc....

Il serait donc excessif de prétendre que l'écriture musicale soit toujours l'expression la plus fidèle du sentiment musical et à cet égard, comme à celui de notre sujet même, une petite incursion dans le domaine des tonalités n'est pas dénuée de tout intérêt.

En dehors de l'impression évidemment bien différente ressentie d'une part des tonalités dites majeures, où les intervalles de secondes mineures gardent, par rapport à ceux de de secondes majeures, la place que leur assigne la gamme fondamentale, d'autre part dans celles dites mineures, où ces intervalles se groupent de diverses manières, et en dehors de variétés d'impression inhérentes à la hauteur de la tonique. soit d'une manière absolue, soit d'une manière relative suivant les particularités des instruments mêmes ou de leur jeu, on exagère souvent le rôle réel des tonalités et le mystère de leurs vertus.

Il n'y a du reste pas parfaite entente à ce sujet; je n'en citerai que trois exemples, parmi bien d'autres trouvés dans la littérature musicale : Le ton d'ut mineur est caractérisé par un auteur comme tendre, tandis que l'autre le définit comme sombre, dramatique, violent. Le ton de sib majeur est pour l'un l'expression du tragique, pour l'autre, celle du noble, élégant et gracieux.

L'un d'eux, ce qui est plus curieux, va même jusqu'à distinguer sur un instrument tempéré où le solb et le fas coïncident sur la même touche, le ton de sol<sup>b</sup> majeur comme l'expression du doux et calme et le ton de fa; comme celle du rude.

Chacun est libre d'exprimer en tel ton ou tel autre ses sentiments, mais ce sont là des caractères de personnalité et non de tonalité; cela paraît beaucoup plus vraisemblable que les multiples raisons que l'on a voulu trouver, telle celle qui consiste à dire que notre oreille, réclamant rigoureusement l'échelle des physiciens, est impressionnée différemment suivant la tonalité, du fait du « tempérament » de l'instrument. Cela reviendrait à dire que nous apprécions les tonalités au gré et degré de la fausseté de l'instrument; cela serait néanmoins une caractéristique d'instrument et non de tonalité, et encore faudrait-il que l'instrument ne soit alors point « uniformément tempéré »; autrement le degré de fausseté n'est ni plus grand, ni plus petit, dans un ton que dans un autre, et à plus forte raison s'il s'agit des tons de solb et de fa#!

Nous avons d'ailleurs rappelé au § 12, v. note, que dans l'échelle des physiciens il n'y a que 7 tonalités vraiment définies et qu'il n'est pas possible d'y faire une distinction précise entre une tonique sol<sup>b</sup> et une tonique fa<sup>‡</sup>.

Les musiciens écrivent en 15 tons différents, majeurs et mineurs, à savoir :

ceux majeurs de ut# fa# si mi la ré sol ut fa sib mib lab réb solb utb

ceux mineurs de la# ré# sol# ut# fa# si mi la ré sol ut fa sib mib lab

Ces 15 tons différents sont ceux qui peuvent s'inscrire à la clé au moyen d'accidents de forme  $\frac{x}{y}$  ou  $\frac{y}{x}$ , le dièse et le bémol simples, c'est-à-dire ceux dans lesquels les notes naturelles ne sont pas altérées d'accidents d'un degré supérieur au premier.

Leur nombre résulte donc de questions d'orthographe musicale. En dehors de ces dernières, le nombre réel de tonalités, sans être restreint à celui des 7 notes naturelles de l'échelle des physiciens, ne saurait excéder le nombre de notes musicales que nous percevons vraiment comme différentes.

Si l'on distingue plus de 12 notes et le ton de sol<sup>b</sup> de celui de fa<sup>#</sup>, quelle que soit la distinction à faire, elle sera la même entre la<sup>b</sup> et sol<sup>#</sup>, entre fa<sup>b</sup> et mi, entre la<sup>bb</sup> et sol<sup>b</sup>. A réclamer un ton de sol<sup>b</sup> à côté de celui de fa<sup>#</sup>, l'oreille pècherait contre son bonsens à ne pas réclamer aussi, à côté des tons usités de la<sup>b</sup>, sol<sup>b</sup>

350 Théorie mathématique de l'échelle musicale et mi, etc., majeurs, ceux inusités de sol<sup>‡</sup>, la<sup>bbb</sup>, fa<sup>b</sup>, etc. majeurs <sup>1</sup>.

Si l'on admet que la différence entre ces notes voisines deux à deux est le comma de Pythagore et veut distinguer plus de 12 tonalités, il ne faut pas s'arrêter aux 15 tons susmentionnés, ni en porter le nombre aux 25 notes de l'échelle symétrique § 4, mais aller à plus de 50, par exemple aux 53 notes de l'échelle périodique définie par le comma du '4 de seconde mineure, dont nous avons montré au § 9 et au tableau II, le peu de simplicité.

A admettre du reste une distinction « caractéristique » d'un fa<sup>2</sup> à un sol<sup>b</sup>, on serait logiquement conduit à la vouloir en sens inverse en France et en Allemagne, les la normaux respectifs y différent d'un intervalle très voisin du comma de Pythagore.

Mais, sans plus raisonner par l'absurde, et en laissant de côté certaines notions d'un intervalle de ½ de ton qui ne nous paraissent que fondées sur des malentendus, il est vraisemblable que si le nombre des tonalités ne se réduit pas à 12, par la suppression de trois tons majeurs et trois tons mineurs, par exemple ceux soulignés à gauche de la liste ci-dessus, alors synonymes de ceux soulignés à droite, leur nombre devrait être augmenté d'une manière pour ainsi dire illimitée; mais cette prétention serait contraire à la déclaration que tel ou tel harmonique sort de l'échelle musicale, à laquelle souscrit toute oreille quelque peu délicate.

## § 15. — Conclusions

Cette dernière déclaration revient à reconnaître implicitement que nous ne distinguons qu'une échelle limitée de degrés

¹ On prête parfois aux tons diésés et bémolisés des caractéristiques plus ou moins opposées; on peut l'expliquer par diverses liaisons d'idées qui n'ont rien à faire avec des propriétés magiques et contraires des dièses et des bémols (v. Prévost 1862).

 $<sup>^2</sup>$  Les gammes de ces tons soulignées, dont les 5 à 7 adeidents additionnés à ceux du ton synonyme font 12, sont appelées parfois « enharmoniques ».

Nous avons déjà fait remarquer combien ce qualificatif est peu explicite.

musicaux. Si d'autre part on reconnait que dans la théorie comme dans la pratique musicales, toutes les combinaisons d'intervalles s'effectuent comme si ceux-ci dépendaient de deux seuls d'entre eux, ainsi que nous l'avons exposé au début de notre étude, il s'en suit que l'échelle de sons qui paraît répondre au sentiment musical est de la forme périodique (v. § 7 et 9).

On peut de plus remarquer que dans toutes les échelles périodiques concevables sur ces bases et celle d'un octave harmonique  $(z_{\rm o}=2),$  il faut aller à au moins 53 notes (c'est-à-dire à une échelle voisine de celle apériodique de Pythagore) pour trouver une quinte se rapprochant, plus que dans l'échelle de 12 intervalles, de la valeur  $\frac{3}{9}$ , tout en ne l'excédant pas.

Mais une aussi grande division de l'octave n'est pas compatible avec la déclaration que tel harmoniqué, par exemple le 7° coïncidant alors presque exactement avec l'ut<sup>bb</sup>, est en dehors de l'échelle musicale; ne peut donc être, à proprement parler, envisagée comme telle, que celle de 12 intervalles égaux.

Le constater n'en fournit pas l'explication; cette dernière réside bien vraisemblablement dans le rôle prépondérant des 5 premiers harmoniques, conduisant aux 12 intervalles principaux de l'ordre de grandeur constaté au début de notre étude; mais la valeur même de ces intervalles peut être quelque peu indéterminée ou variable suivant l'importance relative du 3° harmonique à l'égard du 5°, importance qui paraît difficilement pouvoir être la même dans toutes les circonstances.

On peut du reste remarquer qu'à l'opposé des défenseurs de l'échelle mathématique résultant de la quinte harmonique et d'un comma de valeur c > 1, Rameau, l'un des initiateurs des théories formulées ultérieurement par Helmholtz, n'a pas craint de se compromettre en donnant pour la quinte musicale une valeur irrationnelle (v. § 9) qui n'est d'ailleurs autre que celle résultant de l'échelle mathématique basée sur la tierce harmonique et comportant un comma de valeur c < 1 (§ 10).

Tout se passe comme si l'échelle musicale se mouvait entre les deux échelles mathématiques à base de quinte et à base de tierce harmoniques, colonnes (7) et (3) du tableau III, entre lesquelles vient se placer celle tout aussi mathématique dite uniformément tempérée; cette dernière réalise d'autre part la plus grande fréquence possible dans la coïncidence périodique de tous les intervalles, propriété à laquelle l'esthétique musicale n'est vraisemblablement pas indifférente.

Que dans certaines conditions, suivant la durée et l'intensité de tel accord, une altération légère de l'échelle régulière intervienne, cela est possible: dans ce cas on doit considérer le comma comme variant aussi bien dans un sens que dans l'autre. Mais dans la mesure où, en dehors de toute question d'instrument, l'échelle ou le comma sont fixes, il est difficile de concevoir ce dernier en dehors de la valeur c = 1; c'est-à-dire de ne pas admettre la coıncidence rigoureuse de tous les intervalles théoriques en nombre fini ou infini, avec les 12 principaux, correspondant à 12 tonalités distinctes, et de ne pas considérer l'échelle de 12 degrés égaux comme celle vraiment musicale 1. A cet égard on ne saurait se montrer trop réservé sur les valeurs données parfois de  $\frac{7}{5}$  pour la quinte diminuée et  $\frac{10}{7}$ pour la quarte augmentée (v. colonne 14), tableau III, tirées en fait de l'assimilation arbitraire de notes musicales aux harmoniques 5 et 7, dont on reconnaît pourtant le dernier sortir nettement de l'échelle ; cela conduit à un comma  $c = \frac{50}{49} = 1,0204$ , encore supérieur à celui de Pythagore, et en sens inverse de celui résultant de ces mêmes intervalles selon l'échelle des physiciens (sous colonnes 11 et 12) du tableau; il s'agit là en réalité d'intervalles égaux.

Ainsi la gamme dite tempérée, de 12 intervalles égaux, taxée parfois d'arbitraire et de contraire à la théorie, nous apparaît comme la plus logique, la plus mathématique et celle qui, tout considéré, répond le mieux au sentiment musical.

¹ Du point de vue musical, il nous paraît exagéré de vouloir fixer les rapports des intervalles d'une manière absolue à ceux donnant le minimum de battements théoriques; il semble même que dans certains cas, un battement très léger ne soit point pour déplaire à l'oreille et il ne nous étonnerait nullement que sans s'en douter la plupart des violonistes accordassent leurs instruments avec des quintes égales, bien entendu, mais de valeur plutôt inférieure que supérieure à celle de la quinte harmonique.

A supposer que nous fassions erreur, les développements qui précèdent, en particulier au § 9, nous paraissent au moins préciser les bases sur lesquelles des échelles périodiques, pratiquement les seules intéressantes, pourraient alors, cas échéant, être réalisées avec un nombre de notes supérieur à 12.

#### APPENDICE

Il a paru récemment dans la Revue Polytechnique (n° des 25 mai, 10 et 25 juin 1913) un article « sur le lien intime qui existe entre la musique et les mathématiques ».

Des diverses manières de rapprocher ces deux domaines distincts, celle que nous avons esquissée met suffisamment en relief le fait, croyons-nous, que l'expression mathématique de l'échelle actuelle des musiciens n'est point rigoureusement celle formulée jusqu'ici par les physiciens et que le lien vraisemblable entre les phénomènes musicaux et ceux de la résonance acoustique doit avoir la souplesse de s'attacher encore à des manifestations d'un autre ordre.

Détaché de ces dernières, ce lien, défini actuellement par le rôle des harmoniques dans l'affinité des sons 1, l'auteur de l'article en question le formule en partant d'un postulat longtemps en faveur, qu'il énonce comme suit :

« Un intervalle produira sur l'oreille un effet d'autant plus agréable, c'est-à-dire d'autant plus consonant que le rapport du nombre de vibrations dans un même temps est plus simple ».

En dehors de l'assimilation entière de la notion d'agrément musical à celle de consonance et de la difficulté de classer, hors de toute convention, des rapports d'après leur simplicité, qu'on nous permette tout d'abord quelques remarques sur la manière dont ce principe est appliqué:

 $<sup>^{\</sup>rm 1}$  Voir entre autres à ce sujet : Soret, Genève, Georg, 1892 « Des conditions physiques de la perception du beau ».

Bouasse, Paris, Gauthier.-Villars, 1906 « Bases physiques de la musique ».

1° Sont en fait éliminées les fractions dont les numérateurs et dénominateurs ne sont pas multiples de tout ou partie des seuls nombres 1 à 5. Sont donc admis par exemple dans l'échelle, des rapports tels que  $\frac{16}{15}$ ,  $\frac{45}{32}$ ,  $\frac{64}{45}$ , etc. et exclus en particulier ceux de  $\frac{7}{16}$ ,  $\frac{7}{16}$ ,  $\frac{7}{4}$ , etc.

Cette exclusion, dont nous sommes partisans, non tant par raison d'analogie avec la simplicité de division de la mesure <sup>1</sup> que par celle moins discutable, que l'oreille reconnaît franchement hors l'échelle musicale le 7° harmonique, n'infirme-t-elle pas le principe et ne lui substitue-t-elle pas celui moins mystérieux du rôle prépondérant des cinq premiers harmoniques?

2° Sont classés comme également consonants la quinte et la quarte, ou plus généralement les intervalles complémentaires. La tierce étant d'ailleurs moins consonante que la quinte, comment sont alors définis des degrés de simplicité de rapports qui, dans la série des termes  $^3/_2$ ,  $^4/_3$ ,  $^5/_4$ , deviennent égaux pour les deux premiers et différents pour le troisième ?

Cette contradiction du postulat initial nous paraît provenir d'une assimilation exagérée, incompatible d'ailleurs avec lui, des qualités de l'unisson et de l'octave, qui se ressemblent en quelque sorte, mais ne sont pourtant point identiques. Il en est résulté la déclaration d'égalité de consonance d'un intervalle, soit avec son redoublement, soit avec son renversement.

Ce n'est d'une part point entièrement d'accord avec la théorie physique des consonances, qui établit que la sixte mineure est moins consonante que son complément la tierce majeure, que la quarte est moins consonante que son complément la quinte, que la quinte est moins consonante que son redoublement la douzième <sup>2</sup>, etc.

Ce n'est d'autre part pas conforme au point de vue des musiciens qui ont même longtemps considéré la quarte augmentée (le triton) comme *exécrable* et son complément, la quinte diminuée, comme à la rigueur tolérable.

Ici nous touchons il est vrai à une manière d'entendre plutôt

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nous l'avons déjà fait remarquer à propos du mémoire Prevost 1862.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dans la classification d'Helmholtz, la douzième figure dans les consonances absolues entre l'octave et le double octave.

conventionnelle, ces dernières étant vraisemblablement synonymes, en tout cas moins variables que ce qu'indiqueraient les quatre valeurs  $^{36}/_{25}=1,4400, ^{64}/_{45}=1,4222, ^{45}/_{32}=1,4062$  et  $^{25}/_{18}=1,3899$  attribuées dans l'article en question au fa‡ ou au triton.

Si ces valeurs étaient correctes et plus exactes que celles plus simples souvent formulées  $^7/_5=1,40$  et  $^{10}/_7=1,4286$ , les expressions numériques des secondes chromatiques ou dièses correspondantes, seraient  $^{27}/_{25}$ ,  $^{16}/_{15}$ ,  $^{135}/_{128}$  et  $^{25}/_{24}$ , dont la première correspond à un intervalle à peu près double de la dernière.

Mais la provenance de tant de valeurs pour un même intervalle est une notion imprécise d'un triton de 6 demi-tons, empruntée à la gamme tempérée et transportée dans celle naturelle.

Or le triton est, dans la gamme naturelle, exactement défini par l'intervalle de *trois tons* fa sol la si et la quinte diminuée l'est par celui de deux secondes majeures et deux secondes mineures si<sub>0</sub> ut<sub>1</sub> ré<sub>1</sub> mi<sub>1</sub> fa<sub>1</sub>. C'est, nous l'avons fait remarquer, de la différence de ces deux intervalles, qu'elle soit nulle, positive ou négative, que dépend la position respective des notes diésées et bémolisées voisines.

Sans nous arrêter à quelques affirmations paradoxales de l'auteur, telles celle que l'octave n'est point un intervalle, que son milieu est à la quinte et que sa division en trois parties égales est donnée par les nombres de vibrations respectifs 3, 4, 5, 6, etc., 1 provenant avant tout de définitions différant de celles d'usage, nous passons succinctement à ses deux thèses suivantes :

1° « La gamme n'a en réalité que 5 intervalles, ou 6, si nous y ajoutons la quarte augmentée ou quinte diminuée ».

Cela revient à identifier un intervalle avec son complément, non seulement en consonance, mais aussi en toutes autres qualités. Sans l'admettre, et adjonction faite de l'octave, on

 $<sup>^1</sup>$  Il faudrait alors considérer comme division de l'octave harmonique en 12 parties égales les rapports  $^{13}/_{12}$ ,  $^{14}/_{12}$ ...  $^{23}/_{12}$  et non les expressions  $2^{1/_{12}}$ ,  $2^{2/_{12}}$ ...  $2^{11/_{12}}$ .

retrouvera bien les 13 intervalles fondamentaux à la base de notre étude.

2° « Il n'y a que la gamme à 41 intervalles égaux qui puisse donner une nouvelle gamme plus parfaite que l'actuelle et des tons plus rapprochés encore des intervalles naturels dont l'oreille ne peut se passer ».

Cette thèse est illustrée d'un tableau où figurent 18 valeurs d'intervalles taxées de naturelles, dont les quatre attribuées plus haut au triton, qui, est-il simplement remarqué, comparées à la division en 41 intervalles égaux, « s'y trouvent avec des écarts qui ne dépassent pas 40/10 0000, à deux exceptions près atteignant 70/10 0000, mais elle n'est pas accompagnée d'une démonstration qu'aucune autre échelle régulière ne puisse satisfaire à ces limites d'approximation.

Elle admet d'ailleurs implicitement un double postulat, dont le fondement est contestable, à savoir : que d'une part, la perfection de l'échelle musicale résidera dans un rapprochement plus grand des 18 valeurs ci-dessus, que d'autre part, la tolérance d'écart maximum de ces valeurs devrait être la même pour tous les intervalles.

Cela n'est point évident et si nous constatons qu'une échelle de 41 notes se trouve bien, avec beaucoup d'autres, dans celles régulières possibles à certains égards (v. § 9) au delà de la gamme de 12 intervalles, nous avons peine à l'envisager, avec sa quinte  $z=2^{34/4}=1,5004$ , comme plus parfaite que telle autre, par exemple celle de 53 notes définie par un comma de 1/2 de ton et une quinte  $z=2^{34/4}=1,4999$ .

Si l'on croit pouvoir sortir de l'échelle de 12 notes, on peut vraisemblablement, selon nous, exclure d'emblée un certain nombre d'échelles que nous avons indiquées plus haut, mais l'on ne peut, par contre, définir avec certitude celle qui serait adoptée à l'exclusion de toute autre.

Août 1913.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> L'intervalle de  $^{1}/_{41}$  d'octave, appelé par l'auteur un *micro-ton*, est mathématiquement (v. tableau au  $\S$  9) un *comma* égal à  $^{1}/_{7}$  de ton, plus grand que celui de  $^{1}/_{9}$  de ton auquel prétendent les musiciens.

### OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

FAITES AUX

# FORTIFICATIONS DE SAINT-MAURICE

PENDANT L'ANNÉE 1912

#### RÉSUMÉ ANNUEL

PAR

#### Raoul GAUTIER

Directeur de l'Observatoire de Genève

EΤ

#### Henri DUAIME

#### I. Introduction

Au début du résumé annuel de l'année chaude 1911<sup>1</sup>, nous avions qualifié l'année suivante. 1912. celle qui nous occupe ici, de médiocre. L'étude détaillée des éléments météorologiques durant cette année confirme pleinement cette appellation.

Pour la *température*, 1912 a été, dans l'ensemble, un peu moins froide que 1910 et surtout que 1909. Mais c'est une année vraiment médiocre en ce sens que l'amplitude annuelle est faible, l'hiver étant doux et l'été froid.

Quant à la *pluie* elle a été abondante; 1912 est à peu près au même niveau que 1905, d'humide mémoire, mais elle est cependant sensiblement moins pluvieuse que 1910, au double point de vue de la quantité et de la fréquence de la pluie.

Il n'y a rien eu de changé en 1912 à l'organisation des stations météorologiques des fortifications de Saint-Maurice. Elles

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archives, janvier 1913.

sont toujours au nombre de quatre : Lavey-village, Savatan, Dailly et l'Aiguille, les deux du milieu étant seules des stations complètes. Nous renvoyons donc à ce que nous en disions dans les résumés des années précédentes.

Nous avons seulement à rappeler ici l'accident survenu, à la fin de décembre 1911, au baromètre de la station de Savatan. L'instrument a été réparé, puis remis en place à la fin du mois de février 1912. Les observations régulières ont recommencé au mois de mars. Par suite de circonstances indépendantes de notre volonté, il ne nous a pas été possible de retourner aux fortifications avant le printemps de 1913, et c'est ce qui a retardé la réduction des observations de l'année 1912 et leur publication.

Le 23 avril 1913, M. Duaime est allé à Saint-Maurice et a fait une nouvelle vérification de tous les instruments en observation aux deux stations de Savatan et de Dailly.

Les thermomètres et les hygromètres étaient en bon état et leurs corrections ont été trouvées les mêmes qu'en octobre 1903 à d'insignifiantes quantités près. Il en est autrement pour les baromètres:

Le baromètre de Savatan, après la réparation qu'il a subie dans l'hiver de 1912, présente actuellement, par un heureux hasard, une correction nulle, soit  $0^{\min},00$ . Quant au baromètre de Dailly qui avait été, quelque temps auparavant, déplacé dans l'intérieur du local de l'intendance du fort, sa correction qui était de  $+0^{\min},70$ , se trouve être actuellement de  $+0^{\min},90$ . Ces nouvelles corrections ont été appliquées à toutes les pressions observées en 1912 et ultérieurement.

Nous rappelons enfin que, cette année, comme depuis 1903, nous corrigeons toutes les pressions de Dailly de + 1<sup>mm</sup>,2 afin de les ramener à ce qu'elles auraient été si le baromètre de la station était resté au bureau de tir, là où il se trouvait depuis l'origine des observations, en décembre 1897, jusqu'en mai 1903.

Le service des observations continue à être confié aux sousofficiers des forts. Nous leur adressons ici nos remerciements pour la manière dont ils s'acquittent de leur tâche. Nous sommes heureux aussi de profiter de cette occasion pour exprimer notre reconnaissance à M. le lieutenant-colonel Grosselin, chef du bureau des fortifications, ainsi qu'à Messieurs les officiers placés sous ses ordres, pour la manière dont le service météorologique a marché en 1912.

La forme de la publication des observations mensuelles est restée la même que de 1903 à 1911. Elles sont groupées par saisons. La forme du résumé annuel a aussi été maintenue, et nous avons partout calculé les résultats et les moyennes pour l'année civile, comme pour l'année météorologique, quoique le détail des observations de décembre 1912 ne soit pas donné ici.

Les tableaux de ce résumé annuel sont les mêmes que ceux du précédent. Ils portent sur les cinq éléments météorologiques observés aux forts de Saint-Maurice: la température, la pression atmosphérique, l'humidité de l'air, la nébulosité, puis la pluie et la neige. Il s'y ajoute, comme pour les huit dernières années, quelques petits tableaux supplémentaires relatifs au brouillard, à la persistance de la neige sur le sol, aux jours d'orage et aux cas de fælm.

Enfin, nous y avons joint, depuis 1908, un dernier tableau (XX) comprenant les *écarts* des principaux éléments météorologiques par rapport aux moyennes de dix ans (1898-1907), que nous avons publiées précédemment  $^{\scriptscriptstyle 1}$ .

Les documents sur lesquels sont basés ces vingt tableaux se trouvent, pour la plupart, dans les tableaux mensuels publiés en premier lieu, et il suffira de les accompagner de quelques brèves explications.

### II. Température

Les tableaux I et II fournissent, pour les deux stations de Savatan et de Dailly: 1° les valeurs moyennes des températures des différentes périodes (mois, saisons, année) pour les trois époques diurnes d'observation; 2° les températures moyennes des mêmes périodes, calculées, comme dans les publications du Bureau central météorologique suisse  $^2$ , sur deux formules différentes : a) en prenant la moyenne arithmétique des trois températures moyennes diurnes ; b) en attribuant un poids

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archives, t. XXVIII, p. 274, septembre 1909.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Annalen der schweiz. meteorologischen Zentra!anstalt.

## I. TEMPÉRATURE. SAVATAN (679<sup>th</sup>), 1912.

Période	7 h.m.	4 h a	0.1-		moyenne	Minimam	Maximun.
LEKTODE	* II. III .	ih.s.	9 h.s.	7+1+9	7+1+2x9	шојев	moyen
			1	3	4		
	0	0	0	0	0	0	.0
Déc. 1911	+ 2.90	+ 4.21	+ 2.84	+ 3.31	+ 3.19	+ 0.5	+ 6.4
Janv. 1912	1.01	2.63	1.14	1.59	1.48	-1.0	3.9
Février	3.22	7.34	5.63	5.40	5.45	+ 1.6	
Mars	4.21	8.37	6.13	6.24	6.21	2.9	10.0
Avril		10.17	7.04	7.19	7.15	2.9	12.1
Mai	10.52	16.14	13.18	13.28	13.25	9.0	
Juin		17.22	15.31	15.03	15.10	10.7	19.0
Juillet		18.45	16.48	16.33	16.37	12.2	20.3
Août	12.07	15.73	13.24	13.67	13.57	10.1	17.1
Septembre	7.20	11.28	9.27	9.25	9,25	5.8	12.5
Octobre	5.71	9.16	7.03.	7.30	7.23	+ 4.3	10.9
Novembre	0.08	2.99	1.56	1.54	1.55	- 1.5	3.8
Décembre		3.08	1.91	2.02	1.99	- 1.0	
Hiver	2.34	4.67	3.15	3.39	3.33	+ 0.3	6.4
Printemps	6.38	11.58	8.80,	8.92	8.89	5.0	13.4
Eté	12.89	17.13	15.01	15.01	15.01	11.0	18.8
Automne	4.35	7.82	5.97	6.05	6.03	2.9	9.1
Année météorol	6.51	10.32	8.25	8.36	8.33	4.8	11.9
Année civile	6.38	10.23	8.17	8.25	8.24	4.7	11.7

## II. TEMPÉRATURE. DAILLY (1253m), 1912.

				Températ	moyenne	Minimum	Maximum
PÉRIODE	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	7+1+9	7+1+2x9	, moyen	шозев
				3	4	100,011	
	0	0	0	0	0	0	0
Déc. 1911	+ 1.14	+ 3.39	+ 1.86	+ 2.13	+ 2.06	- 0.9	+ 4.8
Janv. 1912	- 0.26	2.26	0.61	0.88	0.82	- 1.8	3.5
Février	+ 1.56	4.83	3.25	3.21	3.22	-0.1	
Mars	1.70	5.47	3.21	3.46	3.40	+ 0.3	7.1
Avril	1.50	6.20	3.10	3.60	3.48	0.2	7.7
Mai	7.70	12.18	9.57	9.82	9.76	6.4	13.8
Juin	9.72	13.80	11.33	11.62	11.55	8.2	15.2
Juillet	11.70	15.05	13.25	13.32	13.30	10.2	16.6
Août	9.24	12.29	10.02	10.52	10.39	7.4	
Septembre	4.36	7.36	4.84	5.52	5.35	3.0	9.1
Octobre	+4.13	8.10	+ 4.20	+ 5.48	+ 5.16	+ 2.4	9.4
Novembre	- 1.83	0.80	-0.94	- 0.66	- 0.73	- 3.5	-2.0
Décembre	+ 1.51	4.80	+ 1.88	+ 2.75	+ 2.53	+ 0.2	5.9
Hiver	0.79	3.46	1.89	2.05	2.01	- 1.0	4.9
Printemps	3.65	7.97	5.32	5.65	5.57	+ 2.4	9.5
Eté	10.22	13.71	11.53	11.82	11.75	8.6	15.3
Automne	2,24	5.45	2.71	3,47	3.28	0.7	6.8
Année météorol	4.24	7.67	5.38	5.76	5.67	2.7	9.2
Année civile	4.27	7.79	5.38	5.81	5.70	2.8	9.2

double à l'observation de 9 heures du soir ; ce sont ces dernières moyennes que nous avons employées plus loin ; 3º les valeurs moyennes, pour les mêmes périodes, des températures minima et maxima.

Comme nous le disions au début de ce résumé, l'année 1912 a été monotone, avec des saisons peu accusées. Tandis qu'en 1911 l'amplitude annuelle (août-janvier) atteignait 24°,3 à Savatan et 19°,8 à Dailly, cette année-ci elle tombe (juillet-janvier) à 14°,9 à Savatan et à 12°,5 à Dailly. En effet l'hiver est d'environ 3° trop chaud et l'été de 2° trop froid. Le printemps, comme l'hiver, est un peu trop chaud grâce à un agréable mois de mai. Mais c'est le mois de février qui est relativement le plus chaud de l'année, avec des excédents de température compris entre 4 et 5 degrés. Quant à l'automne, il est très froid dans son ensemble et le mois de septembre, comme à Genève et partout dans notre pays, a été très anormalement froid, c'est, relativement, le plus froid de l'année (voir les chiffres au tableau XX).

Les mois de décembre 1911 et 1912 sont tous deux trop chauds, mais un peu différemment aux deux stations. Il en résulte que l'année civile est seulement un peu plus fraîche à Savatan et un peu plus chaude à Dailly que l'année météorologique.

En comparant les températures des deux stations dans le courant de l'année, on trouve, comme toujours, une *décroissance variable avec l'altitude* suivant les saisons et les mois. Elle est donnée dans le petit tableau suivant. La différence de hauteur des thermomètres est de 574 mètres.

	Décroissance d	e la température.
Saison,	Absolue.	Pour 100 m.
	0	0
Hiver	1.32	0.23
Printemps	3.32	0.58
Été	3.26	0.57
Automne	2.75	0.48

C'est en hiver, comme toujours, que la décroissance est la plus faible, mais elle l'est relativement moins cette année et surtout elle n'est jamais inversée, comme en janvier 1911. La décroissance minimum est en janvier 1912; elle est de 0°,66, ou 0°,11 pour 100 mètres. La décroissance maximum est, cette année, en septembre, où elle est de 3°,90, soit 0°,68 pour 100 mètres.

Les cas d'inversion de la température entre les deux stations sont donnés dans le petit tableau suivant. Ils sont relevés sur les tableaux des températures diurnes des différents mois :

### Jours d'inversion de la température

Décembre Janvier	1911	9 j -12	ours	Octobre Novembre	1912	. '	jours »	
Février	»	2	>	Décembre		16		
Année mét				Année civile		30	jours	

Les cas d'inversion de la température ne se sont présentés qu'en hiver et en automne, avec un maximum en janvier et en décembre 1912, mais, cette année, le total annuel n'est pas élevé et ne dépasse pas le chiffre moyen.

Les tableaux III et IV fournissent, pour les deux stations, le classement des jours de chaque mois et de l'année d'après leurs températures moyennes, ces températures étant groupées entre des limites variant de 5 en 5 degrés, de —  $10^\circ$  à  $+ 25^\circ$  pour les deux stations. Ils indiquent en même temps, pour les différents mois et pour l'année, les jours les plus froids et les plus chauds. Il est curieux de noter que le jour le plus chaud, aux deux stations, a été le 12 mai, un des saints de glace. C'est aussi ce jour-là qu'ont été enregistées les températures maxima de l'année, comme on voit aux tableaux suivants.

Les tableaux V et VI donnent les températures extrêmes observées à Savatan et à Dailly, ainsi que les indications sur les nombres de jours où le minimum ou le maximum sont restés au-dessous de zéro, ce qui fournit les totaux de jours de gel et de jours de non-dégel. Toutes ces indications ne peuvent être prises sur les tableaux mensuels publiés précédemment, mais elles ont été relevées sur les feuilles des observations originales et sur les feuilles de réduction conservées à l'observatoire de Genève. D'après ces deux tableaux, l'amplitude extrême de la température est de 40°,0 à Savatan et de 38°,4 à Dailly.

# III. CLASSEMENT DES TEMPÉRATURES DIURNES. SAVATAN, 1912.

Période	$ \begin{array}{c c}  & \text{est } c \\  \hline  -1() & -5 & 0 \\  \text{et} & \text{et} & \text{et} \end{array} $	+ 5 + 10 et et	0, 0, 0		Jour le plus chaud
Déc. 1911 Janv.1912 Février Mars Avril Mai Juin Juin Sept Octobre Nov Déc	- 8 20 2 1 8 13 8 	4 3 3 15 3 15 3 15 7 15 17 1 15 11 17 12 14 6 5 4		+ 0.5 le 2 - 4.9 le 30 - 6.4 le 4 † 1.3 le 20 0.5 le 2 6.1 le 17 7.7 le 2 10.3 le 3 9.8 le 14 4.7 le 26 † 1.9 le 22 - 2.5 le 23 - 2.1 les 5 et 7	+ 7.4 le 20 8.9 le 23 14.3 le 8 14.1 le 27 12.7 le 28 23.9 le 12 21.5 le 23 21.6 le 13 18.9 le 1 14.1 le 30 i4.1 le 29 8.0 le 10 7.8 le 28
An. mét. An. civ	2 19 103 2 27 95	95 95 95 95 95	43 9 - 43 9 -	- 6.4 le 4 fév. id.	‡23.9 le 12 mai id.

## IV. CLASSEMENT DES TEMPÉRATURES DIURNES. DAILLY, 1912.

	Non	nbre d	e jours est com				ture		
Période	-10 et - 5	- 5 et 0	et		et	+15 et +20	+20 et +25	Jour le plus froid	Jour le plus chaud
Déc. 1911 Janv. 1912 Février Mars		7 4 5 4	20 22 10 19	4   1   12   5	3	_		- 1.8 le 10 - 7.7 les 30 et 31 - 8.1 le 3 - 1.3 les 7, 16 et 20	9.8 les 8 et 24 13.4 le 27
Avril Mai Juin Juillet Août Sept Octobre Nov Déc	! —	6 - - - 1 19 4	11 4 1 — 15 13 9 22	7	1 9 16 12 14 2 1	3 5 12 1 - -	1	- 4.0 le 2 † 1.7 le 1 4.8 le 2 7.3 le 21 7.3 le 14 † 1.4 le 26 - 0.3 le 22 - 4.8 le 17 - 2.4 le 3	10.6 le 8 21.1 le 12 18.1 le 23 18.9 le 13 16.0 le 25 10.6 les 18 et 30 12.4 le 1 9.3 le 9 7.7 le 29
An. mét. An. civ	6 6	46 43	124     126		58   58	21 21	1	- 8.1 le 3 fév. id.	†21.1 le 12 mai id.

V. Températures extrêmes. SAVATAN, 1912.

Période	Minimum absolu Date	Maximum absolu Date	Nombre Minimum 24-dessous de 0°	de jours  Maximum au-dessous de 0°
Déc. 1911 Janvier 1912 Février Mars Avril Mai Juin Juillet Août Septembre Octobre Novembre. Décembre.	- 2.2 le 10 - 6.4 le 30 - 9.6 le 4 - 0.4 les 20 et 21 - 3.4 le 10 + 1.6 le 2 5.0 le 3 6.0 les 21 et 22 5.8 le 14 1.8 le 27 + 0.2 le 22 - 5.8 le 24 - 5.2 le 7	17.8 le 6 30.4 le 12 26.2 le 23	13 18 8 2 7 ————————————————————————————————	4 2 - - - - - - - - - - - - - - - - - -
Année mét	- 9.6 le 4 févr.	†30.4 le 12 mai	71	8
Année civile	id.	id.	77	12

VI. TEMPÉRATURES EXTRÊMES. DAILLY, 1912.

Période	Minimum	) Date	Maximui	n ) Date	Nombre	de jours
2 Billoon	absolu	) 2400	absolu	, , ,	au-dessous de 0°	au-dessous de 0°
Déc. 1911 Janvier 1912 Février Mars Avril Mai Juin Juilet Août Septembre Octobre Novembre. Décembre.	- 9.5 -12.4 - 3.3 - 7.1 - 0.3 + 3.2 3.9 + 3.3 - 1.0 - 1.6 - 6.5	le 10 le 31 le 4 le 17 le 10 le 17 le 2 le 21 le 14 le 23 le 23 le 14	+12.7 11.4 12.0 18.0 16.0 26.0 21.8 22.7 19.6 15.5 18.1 11.6 12.7	le 30 le 3 le 29 le 27 le 8 le 12 le 23 le 13 le 29 le 18 le 1 le 9 le 26	22 18 14 19 12 2 — — 1 9 26 15	1 2 1 1 2 1 1 2 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1
Année mét	-12.4	le 4 févr.	+26.0	le 12 mai	123	19
Année civile		id.		id.	116 .	20

## III. Pression atmosphérique

Nous avons parlé, au début de ce résumé, des nouvelles corrections trouvées pour les baromètres des deux stations de Savatan et de Dailly. Nous n'y reviendrons donc pas ici. Nous

VII. Pression atmosphérique. SAVATAN (671m), 1912.

Période	Pression moyenne	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.
	10,112	Lota	Sta ba	80 to
Décembre 1911	705.12			
Janvier 1912				
Février				
Mars	703.08	+ 0.14	- 0.08	- 0.06
Avril	763.92	+ 0.13	- 0.33	+0.20
Mai	704.55	+0.24	- 0.41	+ 0.18
Juin	703.73	+ 0.13	- 0.29	+ 0.16
Juillet	704.21	+ 0.18	- 0.31	+ 0.13
Août	703.93	+ 0.18	- 0.17	- 0.01
Septembre	706.46	+ 0.13	- 0.24	+ 0.11
Octobre	704.59	- 0.07	- 0.23	+ 0.30
Novembre	704.05	+ 0.06	- 0.36	+ 0.30
Décembre	708.59	- 0.01	- 0.55	+ 0.56
Hiver	, .			
Printemps	703.85	+ 0.17	- 0.27	+ 0.10
Eté	703.96	+ 0.16	- 0.25	+ 0.09
Automne	705.03	+ 0.04	-0.28	+ 0.24
		1		
Année météorologique.				
Année civile				1

VIII. Pression atmosphérique. DAILLY (1236m), 1912.

Période	Pression moyenne	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.
	m in	no m	m m	m to
Décembre 1911	657.21	- 0.24	- 0.07	+ 0.31
Janvier 1912	656.03	+ 0.10	- 0.11	+ 0.01
Février	654.10	- 0.37	- 0.17	+ 0.54
Mars	656.53	+ 0.05	- 0.07	+ 0.02
Avril	657.11	- 0.03	- 0.13	+ 0.16
Mai	658.79	+ 0.06	- 0.09	+ 0.03
Juin	658.63	- 0.09	- 0.04	+ 0.13
Juillet	659.30	+ 0.05	- 0.15	+ 0.10
Août	658.32	- 0.23	- 0.02	+ 0.25
Septembre	659.81	+ 0.02	- 0.01	- 0.01
Octobre	658.13	- 0.08	- 0.06	+ 0.14
Novembre	656.56	+ 0.04	- 0.05	+ 0.01
Décembre	661.17	- 0.30	+ 0.02	+ 0.28
Hiver	655.82	- 0.17	- 0.11	+ 0.28
Printemps	657.48	+ 0.03	- 0.10	+ 0.07
Eté	658.76	- 0.09	- 0.07	+ 0.16
Automne	658.17	- 0.01	- 0.04	+ 0.05
	303,11	0.01	0,01	, 0.00
Année météorologique.	657.56	- 0.06	- 0.08	+ 0.14
Année civile	657.90	- 0.07	- 0.07	+ 0.14

nous bornons à constater à nouveau que l'accident survenu au baromètre de Savatan fait que les pressions de cette station sont inconnues pour janvier et février 1912 et que, pour décembre 1911, nous avons pu seulement obtenir une valeur approchée pour la pression moyenne du mois et des valeurs très probables pour les pressions extrêmes. Il y a donc des lacunes dans les tableaux VII et IX des pressions moyennes et extrêmes pour Savatan.

Cette réserve faite, nous constatons que les tableaux VII et VIII donnent, pour Savatan et pour Dailly, les valeurs moyennes de la pression atmosphérique pour les mois, les saisons et l'année météorologique et civile. Ces valeurs moyennes sont les moyennes arithmétiques des pressions moyennes des mêmes périodes, prises aux trois époques des observations diurnes. Les colonnes suivantes des tableaux fournissent les différences entre ces moyennes des trois observations diurnes et la moyenne générale de la période.

On ne peut naturellement pas, au moyen de ces trois données, déduire la courbe de la *variation diurne* de la pression atmosphérique, mais on peut cependant constater une différence assez sensible dans l'allure des oscillations diurnes des deux baromètres placés à des altitudes différant de 564<sup>m</sup>,75.

Si l'on suit la variation annuelle de la pression atmosphérique par les valeurs des pressions moyennes des mois, on constate qu'à Dailly (et il en aurait probablement été de même à Savatan) la pression a diminué pendant l'hiver, et que février accuse le minimum principal de la pression atmosphérique. Puis la pression a augmenté au printemps, pour atteindre un premier maximum en mai, un second en juillet et un troisième en septembre. La pression fléchit ensuite un peu pour remonter en décembre qui fournit le maximum principal.

Au reste l'hiver et l'été accusent des pressions inférieures à la moyenne. Le printemps et l'automne des pressions supérieures à cette même moyenne. La pression moyenne annuelle est voisine de la normale, un peu moins forte pour l'année météorologique, un peu plus forte pour l'année civile. Ces conclusions sont vraies pour Dailly, probables seulement pour Savatan.

IX. Pressions extrêmes. SAVATAN, 1912.

PÉRIODE	Minimum	Maximum	Amplitud
	mm	nm	mm
Décembre 1911	691.7 le 11	712.4 le 17	20.7
Janvier 1912			
Février			
Mars	689.5 le 18	712.3 le 26	22.8
Avril	691.3 le 1	713.0 le 5	21.7
Mai	696.9 le 15	715.2 le 7	18.3
Juin	693.4 le 11	709.1 le 18	15.7
Juillet	697.5 le 19	707,4 le 8	9.9
Août	696.4 le 26	710.5 le 22	14.1
Septembre	700.7 le 2	710.8 le 8	10.1
Octobre	688.9 le 22	712.8 le 14	23.9
Novembre	686.8 le 30	711.7 le 8	24.9
Décembre	696.9 le 1	716.7 le 15	19.8
Decembre	000.0 10 1	110.1 10 10	10.0
Année météorologique.	le 2 févr	ier 715.2 le 7 mai	
A	i ii	716.71e15déc.19	161
Année civile	id.	110.11e15dec.11	12

### X. Pressions extrêmes. DAILLY, 1912.

PÉRIODE	Minimum	Maximum	Amplitude
	mm	mm	mm
Décembre 1911	647.8 le 11	663.6 le 17	15.8
Janvier 1912	642.0 le 7	666.5 le 2	24.5
Février	634.8 le 2	666.7 le 27	31.9
Mars	643.4 le 18	666.5 le 26	23.1
Avril	646.0 le 1	666.8 le 5	20.8
Mai	653.3 le 23	668.5 le 8	15.2
Juin	649.7 le 11	663.8 le 20	14.1
Juillet	653.1 le 19	663.3 le 12	10.2
Août	652.2 le 26	663.7 le 22	11.5
Septembre	654.8 le 2	664.2 le 18	9.4
Octobre	645.9 le 23	666.4 le 14	20.5
Novembre	640.6 le 11	664.8 le 8	24.2
Décembre	649.4 le 1	669.0 le 15	19.6
Decembre	015.4 16 1	000.0 10 10	10.0
Année météorologique.	634.8 le 2 février	668.5 le 8 mai	33.7
Année civile	id.	669.0le15déc.1912	34.2

Les tableaux IX et X reproduisent, pour les deux stations, les valeurs extrêmes de la pression atmosphérique relevées sur les tableaux conservés à l'observatoire de Genève. Le minimum du 2 février doit être un minimum absolu, car, à Genève, c'est ce jour là que le baromètre est tombé le plus bas dans l'intervalle de 1836 à 1912.

(A suivre).

## COMPTE RENDU DE LA SÉANCE

DE LA

# SOCIÉTÉ SUISSE DE CHIMIE

### tenue à Frauenfeld le 9 septembre 1913

Président: M. le prof. L. Pelet (Lausanue). Secrétaire: M. le prof. R. Mellet (Lausanne).

F. Reverdin. Dérivés des anisidines. — J. Piccard. Contribution à la connaissance des colorants du triphénylméthane. — W. I. Baragiola. Etude du jus de raisin et du vin. — E. Philippe. De la sublimation quantitative. — M. Hausmann. Sur le dégagement d'hydrogène sulfuré dans les matières animales. — A. Pictet et M. Bouvier. Sur la distillation de la houille dans le vide. — E. Briner et N. Boubnoff. Vitesse de décomposition de l'oxyde d'azote. — E. Briner et A. Kuhne, Sur le mécanisme de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb. — E. Schär. A propos du Lignum nephriticum. — Fr. Fichter et R. Stocker, De l'oxydation électrolytique du toluène. — Fr. Fichter. Abréviation du terme équivalent-gramme. — O. Scheuer. Détermination des poids atomiques de l'argent, du soufre et du chlore.

Frédéric Reverdin (Genève). Dérivés des anisidines.

L'auteur rend compte de recherches faites par M. Meldola et lui-même dans le but d'établir d'une manière définitive les constitutions des deux trinitro-p-anisidines isomères, sur lesquelles il était resté quelques doutes. Elles répondent aux formules suivantes:

$$OCH_3$$
  $OCH_3$   $OCH_$ 

Pt de fus. 127-128° Dérivé acétylé 242° Pt de fus. 138-139° Dérivé acétylé 194°

La structure du premier de ces composés résulte entre autres du fait que, lorsqu'on remplace un groupe NO<sub>2</sub> par l'hydroxyle, puis qu'on élimine le groupe NH<sub>2</sub>, on obtient un dinitrogaiacol connu,

qui renferme les groupes NO<sub>2</sub> dans les positions correspondantes à la formule ci-dessus. Celle du second composé a été déterminée en identifiant le trinitrophénol obtenu par élimination du groupe NH<sub>2</sub> du trinitro-aminophénol qui a servi à le préparer, avec un trinitrophénol connu, renfermant les groupes NO<sub>2</sub> dans les positions 2,3,6.

MM. Reverdix et de Luc ont préparé la méta-anisidine par une méthode déjà décrite, consistant à faire réagir le sulfate de méthyle sur l'acétyl-m-aminophénol et à saponifier le produit par l'acide chlorhydrique. Ils en ont préparé quelques dérivés nouveaux, tels que la dinitro-2',4'-méthoxy-1-diphénylamine (pt de fus. 440°), la dinitro-2',4'-méthoxy-1-ditolylamine (129°), la formyl-m-anisidine (57°), la toluène-sulfonyl-m-anisidine (68°). Le picrate de cette dernière base fond à 467° et se distingue des picrates d'o- et de p-anisidine par sa très grande solubilité.

Les mêmes auteurs ont étudié aussi la diméthyl-m-anisidine qui n'avait pas encore été décrite. C'est une huile incolore, d'une odeur caractéristique, distillant à 237° à la pression ordinaire et se colorant en brun au contact de l'air. Elle fournit par nitration au moyen de l'acide nitrique de densité 1,4 en solution acétique un dérivé dinitré en 4,6, fusible à 198-199°, et qui, par nitration subséquente au moyen de l'acide nitrique de densité 1,32, donne un mélange de la nitramine de trinitro-2,4,6-métamonométhylanisidine (pt de fus. 99°) et de dinitro-4,6-métamonométhylanisidine (pt de fus. 438°).

MM. Reverdin et Karl Widmer ont étudié les dérivés nitrés de la m-anisidine elle-même; leurs recherches ont porté spécialement sur la nitration de l'acétyl-m-anisidine. Les dérivés nouveaux suivants ont été obtenus : mononitro-2-m-anisidine (pt de fus. 143°), mononitro-6-m-anisidine (169°), dinitro-2,6-m-anisidine (446°), ainsi que leurs dérivés acétylés. Les auteurs ont en outre préparé par nitration directe la mononitro-4-m-anisidine et la dinitro-2,4-m-anisidine, qui n'avaient été obtenues jusqu'ici que par une méthode indirecte. Ils ont constaté que lorsqu'il y a, chez les dérivés nitrés de la m-anisidine, un groupe NO, dans la position 2, celui-ci est très faiblement lié au noyau; les dinitro-2,4- et 2,6-m-anisidines se transforment, en effet, par nitration subséquente, en dérivés dinitrés en 4,6, et il n'a pas été possible d'obtenir un dérivé trinitré. Enfin les auteurs ont étudié les colorants azoïques dérivés des nitro-m-anisidines pour en comparer les nuances en teinture à celles des colorants des nitranilines renfermant les groupes NO, dans les mêmes positions et pour examiner l'influence qu'exerce le groupe méthoxyle sur la nuance.

Jean Piccard (Munich). — Contribution à la connaissance

des colorants du triphénylméthane.

Dans une communication faite il y a trois ans à la séance de Bâle, l'auteur avait résumé un travail sur la dissociation de l'hexaphényléthane en triphénylméthyle:

$$(C_6H_5)_3C-C(C_6H_5)_3 \ \ \, \checkmark \ \ \, 2C(C_6H_5)_3$$

L'équilibre s'établissant suivant la loi:

$$\frac{\mathbf{C}}{\mathbf{C}^n} = \mathbf{Const.}$$

le rapport était changé à l'avantage du triphénylméthyle lorsqu'on diluait la solution, et l'on observait au colorimètre une augmentation de la coloration. Diverses objections ayant été faites à cette loi si simple, l'auteur a cherché à l'appuyer sur de nouveaux exemples. Ce n'est que tout récemment que M. Hantzsch a retiré les arguments qu'il avait avancés contre elle.

M. Piccard expose comme suit les quatre lois colorimétriques

qui régissent le sujet :

- 1. Si dans un colorimètre on observe l'égalité de coloration à droite et à gauche, cette égalité persistera lorsqu'on aura augmenté des deux côtés la quantité de solution dans le même rapport, à condition que les deux solutions ne se distinguent que par leur concentration. Il n'en sera, en revanche, pas de même si les deux solutions contiennent des colorants à spectres d'absorption différents.
- 2. La loi de Beer, qui dit que, lorsqu'on dilue l'une des solutions au moyen du dissolvant primitif, il n'y a point de changement de couleur, puisque la quantité absolue de matière colorante reste la même. Cette loi est vraie à la condition qu'aucune réaction chimique n'entre en jeu.

3. Si dans la solution colorée il y a un équilibre entre deux

composés isomériques de couleurs différentes

$$A_1 \stackrel{\smile}{\smile} A_2$$

la couleur n'est point non plus changée par la dilution.

4. Si, par contre, l'une des modifications en présence est le polymère de l'autre

$$\mathbf{A} = a_1 + a_2 + \ldots + a_n$$

la dilution déplace l'équilibre du côté des petites molécules. C'est le cas du triphénylméthyle. La dissociation, qui se manifeste dans l'appareil à conductibilité électrique lorsqu'elle est accompagnée de la formation d'ions, devient ainsi apparente dans le colorimètre lorsqu'elle est accompagnée d'un changement de couleur. Les deux dernières lois sont illustrées par les observations de l'auteur sur le vert malachite. Ce colorant se transforme, en solution aqueuse ou alcoolique, pour une part considérable, en une modification incolore. Suivant que l'on dilue cette solution en conservant la même acidité (acide acétique extrêmement dilué) ou la même quantité absolue d'acide (1 mol. HCl pour 4 mol. de base), le vert malachite suit la troisième ou la quatrième loi colorimétrique. La modification incolore n'est autre chose que le carbinol; si donc on dilue en conservant la même concentration des ions H, l'équilibre ne peut être modifié; si, par contre, on dilue la solution du monochlorhydrate au moyen d'un dissolvant sans acide, on augmente la dissociation du sel coloré en carbinol incolore et acide.

Pour terminer, l'auteur donné quelques renseignements sur le colorimètre qu'il a employé; c'est un appareil qu'il a construit avec son frère, M. Auguste Piccard, et qui est fabriqué par la maison Steinheil Söhne à Munich.

W. I. Baragiola (Wädenswil). — Etude du jus de raisin et du vin.

En collaboration avec MM. Godet, Boller et Schuppli, l'auteur a entrepris sur ce sujet une série de recherches basées sur la combinaison de dosages avec des mesures physico-chimiques et des calculs d'après la méthode déjà utilisée avec succès dans des travaux effectués avec MM. von der Heide et Godet. Le plan du travail est représenté par le schéma suivant; il s'applique aussi bien à l'étude du vin qu'à celle du jus de raisin non fermenté:

## 1. Etudes analytiques

- A. Analyse minérale. a) dosage des cendres.
- Dosage des cations K', Na', Ca'', Mg'', Al''', Fe''', Mn'', Cu''.
   Dosage des anions SO<sub>4</sub>", PO<sub>4</sub>"'', Cl', SiO<sub>3</sub>", CO<sub>3</sub>", O" (par différence).
- Contrôle par comparaison des sommes des cations et des anions.
- 3. Contrôle suivant la formule de Farnsteiner. Alcalinité = A =  $CO_3 + O$ .
- 4. Contrôle par détermination du nombre de cations suivant Quartaroli.
- Autres dosages inorganiques, par exemple H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans le vin et dans les cendres, etc.
- B. Analyse organique. b) détermination des acides organiques.

- Dosage des acides tartrique, malique, lactique, succinique, acétique, aldéhyde-sulfureux, tannin. La somme donne le total des acides libres et combinés.
- Contrôle par le calcul. Il ressort des nouveaux travaux de l'auteur.

Acidité organique totale (libre et combinée) = acides organiques non titrables + acides organiques titrables.

$$\begin{split} &= (\mathrm{CO_3} + \mathrm{O} + \mathrm{NH_4} + \frac{2}{3}\,\mathrm{PO_4}) + (\mathrm{T} - \frac{1}{3}\,\mathrm{PO_4} - \frac{1}{2}\,\mathrm{SO_3}) \\ &= \mathrm{A} + \mathrm{NH_4} + \mathrm{T} + \frac{1}{3}\,\mathrm{PO_4} - \frac{1}{2}\,\mathrm{SO_3} \end{split}$$

A signifie l'alcalinité suivant Farnsteiner

T — l'acidité totale titrable

- c) Détermination de l'extrait sec.
- 8. Extrait = Glycérine + (Hexoses non fermentés + pentoses non fermentescibles) + (acides organiques libres et combinés acide acétique) + (cendres  $CO_3 O$ ) + [(azote total azote ammoniacal)  $\times$  6,25] + ammonium + (matières extraites indéterminées, env. 3 6  $^{00}/_{00}$ ).

 Gomparaison avec la teneur en extrait sec calculée à partir de la densité.

10. Autres dosages organiques.

## II. Etude physico-chimique

- C. Mesures physiques.
- 11. Densité et alcool.
- 12. Concentration des ions H' par la méthode de la vitesse d'inversion du sucre de canne ou de la catalyse de l'éther diazoacétique.
- 13. Somme des cations suivant Quartaroli.
- 14. Volumétrie physico-chimique suivant Dutoit et Duboux.
- D. Calculs physico-chimiques.
- 15. Bilan des cations et anions suivant Quartaroli ou von der Heide et Baragiola. A la somme des cations des cendres on ajoute l'ammonium et les bases organiques. Du nombre obtenu il faut déduire la somme des cations combinés aux anions suivants: SO<sub>4</sub>, ½ PO<sub>4</sub>, Cl, ½ SO<sub>3</sub> et acide aldéhyde-sulfureux, ce qui ressort du dernier travail de l'auteur. Le reste des cations est réparti entre les acides organiques: tartrique, malique, succinique, lactique, acétique et les tannins suivant la loi de répartition d'Ostwald. On obtient ainsi le schéma suivant:

ACIDES	TOTALEMENT NEUTRALISÉS	PARTIELLEMEN	T NEUTRALISÉS	LIBRES
	NON TIT	TRABLES	TITRABLES	
tartrique				
malique				
lactique		<del></del> '	_	
succinique				
acétique		_		
tannin		· -	_	
aldéhyde-				
sulfureux		_	. —	
rotal des acides organiques	G	$\mathbf{H}_n$	$H_t$	F

- 46. Bilan des cations et anions suivant Dutoit et Duboux. Ce calcul ne nécessite que la connaissance des acides organiques et de la concentration des ions H\*.
- 17. Comparaison des deux bilans précédents.
  - 18. Contrôle par les formules nouvelles qui suivent:
  - α) Acides organiques non titrables des bilans physiques = acides organiques combinés d'après l'analyse.

$$G + H_n = A + NH_4 + \frac{2}{3} PO_4$$

β) Acides organiques titrables des bilans physiques = acides organiques libres d'après l'analyse.

$$H_t + F = T - \frac{1}{3} \operatorname{PO}_4 - \frac{1}{2} \operatorname{SO}_3$$

E. Philippe (Berne). — De la sublimation quantitative.

L'auteur fait la démonstration d'un appareil destiné, dans le domaine de l'analyse des denrées, au dosage des matières sublimables à la pression ordinaire.

Il se compose d'une capsule métallique munie de deux tubes donnant accès à une circulation d'eau froide et servant de réfrigérant. Trois crochets à ressorts sont régulièrement répartis sur le bord extérieur de la capsule; ils servent à fixer un verre de montre dont la surface convexe s'applique hermétiquement au réfrigérant par l'intermédiaire d'un anneau en caoutchouc élastique. Ce verre de montre, ainsi monté, couvre une capsule en verre à fond plat et à bord rodé, qui reçoit la substance dont il s'agit de séparer par sublimation la matière à doser.

Parmi les dosages par sublimation exécutés par l'auteur, ceux des acides salicylique et benzoïque ainsi que celui de la caféine méritent d'être mentionnés. Les deux premiers de ces corps jouent un rôle important dans la conservation des confitures ; le troisième a été dosé particulièrement dans différents succédanés du café.

Max Hausmann (St-Gall). — Sur le dégagement d'hydrogène sulfuré dans les matières animales. Contribution à

l'étude du groupe SH des albuminoïdes.

Du foie frais, chauffé au-dessus de 65°, puis refroidi, dégage pendant quelques jours de faibles quantités d'hydrogène sulfuré. Ce phénomène s'accentue en présence de 50-100 °/<sub>0</sub> d'alcool ou de phénol (4-8 °/<sub>0</sub>, 90 °/<sub>0</sub>). Au bout de quelque temps la réaction s'arrête. Le foie préalablement abandonné pendant quelque temps à l'autolyse perd la faculté de dégager de l'hydrogène sulfuré.

Ce phénomène dépend d'un groupe sulfhydrile, dont l'existence

est révélée par la réaction du nitroprussiate de soude.

Le blanc d'œuf (sauf le cas où il est chauffé à la température d'ébullition de l'eau) ne donne pas lieu à une réaction analogue, bien que, selon Heffter, il possède également un groupe sulf-hydrile. Il n'y a que le blanc d'œuf coagulé par la chaleur ou par un agent quelconque qui donne la réaction du nitroprussiate.

Il en faut conclure que le groupe sulfhydrile ne se forme que

par une réaction secondaire dans le blanc d'œuf.

Le processus du dégagement d'hydrogène sulfuré dans les matières animales se réduit probablement aux réaction suivantes:

a) Le sulfure de potassium donne avec le phénol des polysulfures.

b) Le blanc d'œuf additionné de polysulfures dégage de l'hydrogène sulfuré lors de sa coagulation provoquée par l'alcool ou le phénol,

La réaction du groupe sulfhydrile, ainsi que tous les effets de réduction, s'expliquent, selon Heffter, par l'existence ou la formation de cystéine. L'auteur conclut cependant que l'hypothèse de Heffter doit être considérée comme insuffisante.

A. Pictet et M. Bouvier (Genève). — Sur la distillation de la houille dans le vide.

Afin d'acquérir quelques notions sur la nature chimique de la houille et le mécanisme de la formation du goudron, les auteurs ont soumis une certaine quantité de houille de Montrambert (Loire) à la distillation sous pression réduite (42-45 mm.) et à une température ne dépassant pas 450°. Ils ont obtenu des eaux à réaction acide (environ 1,5°/ $_{o}$ ) et un goudron (4°/ $_{o}$ ) fort diffé-

rent du goudron ordinaire et possédant une odeur bien caractérisée de pétrole.

Ce goudron du vide, agité avec de la soude diluée, ne lui cède rien (absence de phénols). Soumis à une série de fractionnements, il passe entre 420° et 350°, mais aucune des fractions ne cristallise par refroidissement (absence de naphtaline et d'anthracène). Il semble renfermer presque uniquement des composés hydroaromatiques, ce qui confirmerait l'idée émise à la suite d'un précèdent travail (Pictet et Ramseyer) que la houille serait constituée principalement par des corps de cette série, qui, dans la distillation à la pression ordinaire, se décomposeraient en hydrogène et composés aromatiques.

Afin de vérifier cette supposition, les auteurs ont tout d'abord distillé à la pression ordinaire une partie de leur goudron du vide à travers un tube de fer chauffé au rouge vif. Ils ont obtenu dans cette opération des eaux à réaction alcaline et un goudron tout semblable au goudron ordinaire, et dont ils ont pu retirer sans difficulté des phénols, du benzène, de la naphtaline et de l'anthracène. Le goudron du vide semble donc bien être un produit intermédiaire dans la distillation de la houille à la pression ordinaire.

Passant à l'étude du goudron du vide, les auteurs ont d'abord constaté que toutes les fractions renfermaient de l'oxygène. Pour en retirer les composés oxygénés, ils ont fait bouillir ces fractions avec du sodium. Dans chacune d'elles il s'est formé des dépôts solides blancs, qui, filtrés, lavés et traités par l'eau, ont fourni des liquides ayant toutes les propriétés d'alcools hydro-aromatiques. Leur étude n'est pas achevée. Il est probable que ce sont eux qui par pyrogénation engendrent les phénols du goudron ordinaire.

Débarrassé de ces alcools, le liquide s'est montré formé d'un mélange d'hydrocarbures saturés et d'hydrocarbures non saturés. Pour éloigner ces derniers, le mélange a été agité avec de l'acide sulfurique concentré, et l'opération renouvelée jusqu'à ce que la partie insoluble ne décolorât plus le permanganate à froid. Puis les hydrocarbures saturés ont été refractionnés de nouveau sur le sodium.

Jusqu'à présent les deux fractions principales  $472\text{-}474^\circ$  et  $489\text{-}494^\circ$  ont seules été étudiées. La fraction  $472\text{-}474^\circ$  répond à la formule  $C_{10}H_{20}$ , la fraction  $489\text{-}194^\circ$  à la formule  $C_{11}H_{22}$ . Elles ont des propriétés tout-à-fait analogues aux fractions correspondantes du pétrole de Bakou, mais ne leur sont pas identiques, leurs densités étant plus faibles. En revanche, elles sont identiques à tous les points de vue à deux fractions retirées par Mabery du pétrole du Canada. Il est hors de doute que ces deux mêmes hydrocarbures  $C_{10}H_{20}$  et  $C_{11}H_{22}$  se trouvent à la fois dans certains

pétroles et dans le produit de distillation de certaines houilles dans le vide.

Quant à la constitution de ces deux hydrocarbures, les auteurs l'ont prouvée jusqu'ici pour le premier seulement. En faisant agir les vapeurs de brome à froid sur le carbure  $C_{10}H_{20}$  ils ont obtenu le dibromodurol de la formule suivante :

$$\begin{array}{c} \operatorname{Br} \\ \operatorname{CH}_3 \\ \operatorname{CH}_2 \\ \operatorname{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \operatorname{CH}_3 \\ \operatorname{CH}_3 \end{array}$$

En distillant le carbure  $C_{10}H_{20}$  sur de l'oxyde de fer chauffé au rouge, ils ont obtenu un hydrocarbure aromatique qui, par nitration, leur a donné le *dinitrodurol* correspondant. L'hydrocarbure  $C_{10}H_{20}$  est donc le tétraméthyl-cyclohexane 4.2.4.5.

Quant à l'hydrocarbure  $C_{11}H_{22}$ , il constitue très probablement, à leur avis, le pentaméthyl-cyclohexane.

E. Briner et N. Boubnoff (Genève). — Vitesse de décomposition de l'oxyde d'azote.

Le gaz NO, considéré jusqu'à présent par les chimistes comme un gaz très stable, a été étudié à des pressions allant de 50 à 700 atmosphères et à des températures allant de  $-80^{\circ}$  à  $+300^{\circ}$ . La marche de la décomposition a été suivie en mesurant les longueurs des colonnes liquides formées dans les tubes.

Un premier point élucidé a été la nature du liquide formé. Il résulte des analyses et des distillations fractionnées de ce liquide que deux réactions primaires se produisent simultanément :

(1) 
$${}^{1}/{}_{2}NO = {}^{1}/{}_{2}N_{2} + {}^{1}/{}_{2}O_{2}$$
, (2)  ${}^{1}/{}_{2}NO = {}^{1}/{}_{2}N_{2}O + {}^{1}/{}_{2}O_{2}$ 

(2) prédominante; les oxydes supérieurs contenus dans le liquide proviennent de l'action de l'oxygène sur NO non transformé. Les auteurs font remarquer à ce sujet que la simultanéité de diverses réactions stabilisantes en milieu gazeux est incompatible avec la règle (Stufenregel) d'après laquelle la progression d'un système vers l'équilibre se fait par étapes successives, règle qui est d'ailleurs en contradiction avec la nature statistique des réactions.

La régularité des courbes représentant la décomposition, à partir de l'apparition du liquide, prouve qu'il y a continuité complète du phénomène en fonction du temps, de la température et de la pressiou initiale. Ces résultats ne laissent pas de place,

pour NO du moins, à des phénomènes de faux équilibres; ils prouvent que ce corps se décompose à toutes températures ou pressions et que si la décomposition n'a pas été observée à la température et à la pression ordinaires, c'est en raison de l'extrême lenteur de la réaction. En appliquant la méthode des vitesses initiales, les auteurs ont trouvé que l'équation différentielle de la décomposition est

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x)^{3,3}$$

dont l'intégrale permet de calculer les fractions décomposées, après un temps donné, pour chaque pression initiale. L'emploi de cette formule a permis de prévoir un délai d'une année environ pour l'apparition de la phase liquide dans un tube rempli de NO à la pression initiale de 50 atm. et maintenu à la température ordinaire; l'expérience a confirmé cette prévision. La concordance très satisfaisante entre les valeurs calculées et observées et le fait que cette formule dérive uniquement de la loi d'action des masses légitiment son application pour toutes les pressions initiales. Voici quelques valeurs calculées pour les temps t nécessaires à la décomposition, à la température ordinaire, d'une fraction x, les pressions initiales étant p.

p (en atm.)	1	1	10	100	1000
$\mathcal{X}$	1/10000	1/1000	1/1000	1/1000	1/1000
t	6 ans	51 ans	3 mois	10 heures	1 min. 40 sec.

Ce tableau fait ressortir l'influence énorme de la compression sur la vitesse de décomposition de NO. Des vérifications portant sur des durées prolongées sont en voie d'exécution.

Ces résultats montrent, en outre, que, dans la progression des systèmes gazeux vers l'équilibre, la pression est un agent particulièrement commode parce qu'on peut graduer ses effets et par le fait qu'opérant par simple élévation de la concentration elle rend les phénomènes accessibles au calcul.

E. Briner et A. Kuhne (Genève). — Sur le mécanisme de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb.

Les théories de cette formation, basées sur l'intervention de composés intermédiaires azotosulfoniques plus ou moins hypothétiques sont toutes caractérisées par une extrême complexité, qui n'est pas sans présenter quelque chose d'artificiel.

S'inspirant de l'idée d'apporter une simplication à la théorie de

cette formation, les auteurs considèrent que HoSO, se produit surtout dans les espaces immenses réservés au mélange gazeux dans les chambres de plomb et ils cherchent à expliquer le mécanisme de la réaction du processus en faisant intervenir les composés seuls dont l'existence à l'état gazeux est certaine, ce qui élimine en particulier les azotosulfoniques. Tenant compte du rôle très actif joué par les corps à l'état atomique, il paraît rationnel d'attribuer dans le phénomène une part importante à l'oxygène atomique mis en liberté par la dissociation de NO, en NO et O, les atomes O se fixant directement sur SO, pour lequel ils ont une affinité incomparablement plus grande que les molécules O, et se trouvant continuellement régénérés par de nouvelles dissociations de NO<sub>8</sub>. L'anhydride SO<sub>8</sub>, ainsi formé, donne avec H,O l'acide H,SO4, qui, à cause de sa faible tension de vapeur aux températures de 40°-60° qui règnent dans les chambres, se condense rapidement et disparaît de la phase gazeuse.

Deux séries d'expériences ont été faites dont les résultats viennent à l'appui de cette manière de voir. Dans la première, les gaz  $NO_2$  et  $SO_2$  ont été mis en présence à l'état pur et sec, et, dans les conditions des expériences, il s'est formé uniquement  $SO_3$ . Le peroxyde d'azote paraît donc bien capable d'oxyder  $SO_2$  directement en  $SO_3$ . L'addition d'eau, faite dans les chambres, doit évidemment accélérer fortement cette oxydation en éliminant  $SO_3$  sous forme de  $H_2SO_4$  au fur et à mesure de sa formation. Dans la deuxième série, le peroxyde d'azote a manifesté ses propriétés oxydantes en transformant l'oxyde de carbone en acide carbonique; dans ce cas, l'intervention de composés intermédiaires est moins probable.

Dans les chambres de plomb, la formation de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en phase gazeuse résulte-t-elle uniquement de l'oxydation directe de SO<sub>2</sub> par le peroxyde d'azote, ou s'opère-t-elle aussi par l'intermédiaire d'azotosulfoniques? On ne saurait se montrer exclusif à cet égard puisque certains de ces azotosulfoniques ont été décelés dans les phases condensées; il convient toutefois de faire remarquer que leur formation dans ces phases est toujours liée à une marche plutôt anormale des réactions (excès ou manque

d'eau).

E. Schär (Strasbourg). — A propos du Lignum nephriticum.

Ce bois a été l'objet d'une étude du pharmacien J. Möller, de Copenhague, qui a reconnu qu'il provient d'une papillonacée américaine, le *Pterocarpus amphymenium*. Il a été importé du Mexique en Europe dès le premier siècle après la découverte de l'Amérique. Il fut recommandé par P. Monardos de Séville (1565)

comme remède souverain contre les affections du rein et de la vessie.

L'intérêt que présente cette drogue au point de vue chimique a été révélé par un article du jésuite Athanasius Kircher (4646) paru dans son livre « Ars magna lucis et umbræ, » puis surtout par le traité de Robert Boyle (4663) « the experimental history of colours » qui fut réimprimé en 4744 dans l'édition complète en cinq volumes des œuvres de cet auteur. Boyle mentionne la fluorescence bleue que présente l'extrait aqueux du bois et le recommande comme indicateur d'acides. Car la fluorescence provoquée par la faible alcalinité de l'eau de puits avec laquelle il préparait son extrait, disparaît par l'addition de traces d'acides. C'est avec la description de Monardos, la première observation de la fluorescence chez un extrait végétal.

Outre son emploi médical le lignum nephriticum a joué plus tard un rôle dans divers travaux physiques sur la fluorescence

(par exemple dans les études d'Ed. Hagenbach).

M. Schär a constaté que l'extrait aqueux du lignum nephriticum est en effet un indicateur sensible. A la concentration de 1/40,000 il présente encore une forte fluorescence, qui disparaît par l'addition de 0,4 à 0,2 mgr. d'acide sulfurique. D'autre part, pour la faire réapparaître, il suffit d'introduire des traces d'une base libre quelconque ou même d'alcaloïdes difficilement solubles comme la brucine ou la quinine.

Fr. Fichter et Rob. Stocker (Bâle). — De l'oxydation élec-

trolytique du toluène.

Dans l'étude de l'oxydation électrolytique des homologues du benzène on s'est occupé jusqu'ici de préférence de l'oxydation de la chaîne latérale, en supposant que l'oxygène anodique se comporte comme les oxydants chimiques tels que KMnO4, CrO3, HNO, etc. Il est cependant facile de démontrer que, dans le cas du toluène, l'oxygène dégagé dans l'électrolyse attaque principalement les atomes d'hydrogène du noyau. En se servant d'anodes en plomb, peroxyde de plomb ou graphite, les auteurs ont soumis à l'électrolyse une suspension de toluène dans l'acide sulfurique. Ils ont obtenu comme produits principaux de la toluquinone, de l'hydroquinone et du phénol, à côté de faibles quantités d'aldéhyde benzoïque. L'oxygène se fixe en positions ortho et para par rapport au groupe méthyle. L'orthocrésol qui résulte de cette première phase de la réaction est oxydé en toluhydroquinone, puis en toluquinone, tandis que le para-crésol se transforme en aldéhyde para-oxybenzoïque. Celle-ci continue à s'oxyder en donnant de l'hydroquinone, de l'acide formique et une faible quantité de phénol.

Voici le schéma des réactions successives :

Fr. Fichter (Bâle). — Abréviation du terme équivalent-gramme.

On sait que Wilhelm Ostwald a introduit l'abréviation Mol pour molécule-gramme et que son usage est devenu courant dans tous les calculs où interviennent des quantités moléculaires selon la règle d'Avogadro (gaz, solutions diluées). En général, dans tous les travaux analytiques, dans les mesures de conductivité électrique et dans beaucoup d'autres cas, on compare, non pas des quantités moléculaires, mais des quantités équivalentes. Il suffit de rappeler que notre système volumétrique tout entier repose sur la notion de l'équivalence et que nous avons l'habitude de préparer nos réactifs en dissolvant un certain nombre d'équivalents-grammes dans 1 litre de solution.

Ce terme excessivement fréquent d'équivalent-gramme présente les mêmes inconvénients de lourdeur et d'incommodité que celui de molécule-gramme. Il y aurait par conséquent avantage évident à le remplacer par une abréviation. L'auteur propose celle de Val:

1 val serait le poids de l'équivalent d'une substance exprimé en grammes.

Evidemment, l'introduction de cette abréviation n'élimine pas l'ambiguité de la notion même d'équivalent, due au fait que l'équivalent d'une même substance varie suivant la nature de la réaction en jeu. Ainsi, en acidimétrie, 4 val d'acide iodique =

1 Mol  $\text{HIO}_3$ ; en oxydimétrie 1 val du même acide  $=\frac{4}{6}$  Mol  $\text{HIO}_3$ . Il va sans dire que le val pourra être subdivisé en millivals, etc.

pour des solutions diluées.

Otto Scheuer (Paris). — Détermination des poids atomi-

ques de l'argent, du soufre et du chlore.

La connaissance exacte des poids atomiques de l'argent, du soufre et du chlore est d'une importance fondamentale. Leurs déterminations ont été exécutées par la synthèse du sulfate d'argent et par la transformation de ce dernier en chlorure. L'auteur a utilisé les expériences de Th. W. Richards et de ses collaborateurs pour la préparation de l'argent pur et de ses sels en partant du nitrate d'argent.

En chauffant à l'abri de l'air une quantité connue d'argent pur avec de l'acide sulfurique préalablement purifié par des distillations fractionnées dans le vide, l'auteur l'a transformé en sulfate, en utilisant pour cette opération un appareil spécial hermétiquement fermé. L'anhydride sulfureux qui se dégage a été quantitativement recueilli et liquéfié à la température de l'air liquide, puis pesé.

La solution de sulfate a été évaporée à sec dans un récipient en quartz. Le résidu, fondu dans un courant d'air saturé d'anhydride sulfurique, a été pesé dans l'obscurité. Puis le sulfate a été transformé par fusion dans un courant de gaz chlorhydrique en chlorure et ce dernier également pesé.

Les poids obtenus de Ag, SO<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AgCl permettent de calculer les poids atomiques par rapport à l'oxygène:

$$\begin{array}{lll} Ag_2SO_4 - Ag_2 - SO_2 = O_2 & ; & Ag = 16 \times Ag \ gr. : O \ gr. \\ 2AgCl & -Ag & = Cl_2 \ ; & Cl = 16 \times Cl \ gr. : O \ gr., \ etc. \end{array}$$

5 synthèses ont fourni les résultats suivants:

				POIDS ATOMIQUES		
Ag	$SO_2$	AgSO <sub>4</sub>	AgCl	Ag	S	Cl
8,63592	2,56427	12,48100	11,47436	107,8807	32,0662	35,4581
5,99316	1,77946	8,66142	7,96296	107,8877	32,0670	35,4600
10,21124	3,03204	14,75768	13,56757	107,8842	32,0685	35,4604
8,96085	2,66050	12,95023	11,90590	107,8905	32,0660	35,4590
9,70232	2,88105	14,02239	12,89159	107,8770	32,0670	35,4602
	Moyennes:		107,8840	32,0665	35,4595	

La quatrième décimale étant incertaine, l'auteur adopte les valeurs arrondies :

$$Ag = 107,884$$
  $S = 32,067$   $Cl = 35,460$ 

# COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

#### SOCIÉTÉ VAUDOISE DES SCIENCES NATURELLES

#### Séance du 19 mars 1913

Paul Dutoit et Marcel Duboux. Le traitement du mildew de la vigne. P.-L. Mercanton. Les troubles atmosphériques en 1912.

M. Paul Dutoit communique, en son nom propre et en celui de M. Marcel Duboux, les résultats des expériences qu'ils ont instituées sur le traitement du mildew de la vigne.

L'idée qui a présidé à ces essais était de fixer l'efficacité de quelques nouvelles bouillies — cupriques ou autres — dont la formule était suggérée par des considérations théoriques.

Grâce à l'obligeance de quelques vignerons, MM. Dutoit et Duboux ont pu traiter, en 1911 et en 1912, une certaine étendue de vignes et comparer les résultats obtenus dans ces parcelles avec ceux des parcelles voisines, traitées à la bouillie bordelaise à 3% de sulfate de cuivre.

Le travail a été entrepris simultanément dans trois directions: 4° Etudes de nouvelles bouillies cupriques. 2° Etude de bouillies à base de deux métaux. 3° Action de substances ajoutées aux bouillies ordinaires qui diminuent la tension superficielle et augmentent le «mouillage».

Bouillies cupriques. — MM. Dutoit et Duboux sont partis de l'idée que le précipité d'hydrate et d'hydrocarbonate de cuivre des bouillies ordinaires subit la loi de l'accroissement des petits cristaux. La solubilité, déjà très faible au moment du sulfatage (les auteurs l'ont déterminée), diminue avec le temps. L'on explique ainsi le fait bien connu que la couche d'hydrate de cuivre encore adhérente aux feuilles après deux à trois semaines ne protège cependant plus la plante contre l'invasion cryptogamique. Il faut qu'une certaine quantité de cuivre puisse être solubilisée par l'eau de pluie. De là est née l'idée d'employer un précipité qui soit un réservoir de cuivre soluble. Les sels cuivreux, et tout particulièrement les hyposulfites cupro-alcalins, remplissent ces conditions.

Insolubles dans l'eau distillée, à l'abri de l'air, ils abandonnent des sels cuivriques à l'eau de pluie contenant des traces de sels ammoniacaux. Malheureusement, ces bouillies cuivreuses, excellentes à ce point de vue et à celui de l'adhérence, exercent une action retardataire sur la végétation et brûlent facilement les jeunes pousses. Cette propriété paraît commune à toutes les bouillies qui contiennent du cuivre à l'état cuivreux.

Les autres bouillies cupriques, contenant le cuivre à l'état cuivrique, essayées par MM. Dutoit et Duboux, ont montré une efficacité proportionnelle au pour cent de cuivre qu'elles contenaient. Les résultats sont donc négatifs pour cette partie du travail.

Bouillies à base de deux métaux. — Étant donné le fait que les sels d'argent et d'autres métaux ont — comme ceux de cuivre — une efficacité reconnue contre le mildew, les auteurs se sont demandé si l'action d'un mélange de ces sels ne serait pas plus énergique. C'est ce que l'on observe dans d'autres domaines: une réaction chimique catalysée à la fois par Hg et par Cu est accélérée encore plus par le mélange de ces substances, l'action catalytique de chaque métal étant exaltée par la présence de l'autre.

Les couples suivants ont été essayés pour le traitement du mildew: cuivre-argent, cuivre-mercure, argent-cadmium. La « bouillie » était formée d'un précipité adsorbant (tannate ou charbon de Stassfurt) en suspension dans l'eau. En ajoutant une petite quantité des sels métalliques (4 à 10 gr. par 100 litres) à la suspension, le métal est adsorbé par le précipité, qui lui-même se colle à la feuille au moment du pulvérisage.

Les essais faits dans cette direction ont donné jusqu'ici des résultats négatifs, mais il reste à essayer des concentrations métalliques un peu plus considérables. Les doses de 0,2 à 0,3 gr. de métal par are de vigue, qui ont été employées, étaient en tout cas insuffisantes.

Substances diminuant les tension superficielles. — Résumant ces essais, M. Dutoit ne retient qu'une seule de ces substances — le paranitrotoluène — qui ait conduit à des résultats favorables. En additionnant 200 cm³ d'une solution alcoolique de paranitrotoluène à 400 litres de bouillie cuprique ordinaire, on obtient une meilleure pulvérisation et on économise ainsi du liquide. Cette substance chimique semble avoir une influence heureuse sur la végétation, même à dose aussi faible, et cela est dû probablement à son action insecticide. Les résultats obtenus en 1911 ont engagé un propriétaire à traiter, en 1912, une grande étendue de vigne par la bouillie additionnée de nitrotoluène. Les essais seront continués cette année et permettront de tirer des conclusions qui, selon toutes probabilités, seront favorables au nouveau procédé.

M. P.-L. Mercanton. Les troubles atmosphériques en 1912.

Des troubles ont envahi l'atmosphère en 1912, qui ont fait l'objet d'observations concordantes en divers lieux. L'expédition suisse transgrænlandaise les a constatés aussi sous diverses formes. Ils ont été signalés par divers auteurs successivement (Meteorol. Zeitschrift).

Le célèbre astronome Max Wolf les signale le premier du Königstal, le 21 juin. L'observation vient de Zurich dès le 23 juin (Maurer). Ils sont observés près de Göteborg entre le 45 et le 24 juin par Hildebrandson. Depuis fin mai, à Riga (Addison). A Potsdam, au plus tard le 27 juin. Dans le Toggenburg, par F. Schmid, dès fin mai; de même à Szesef en Hongrie par Racz, puis le 6 juin.

Enfin Quervain et son groupe, notre groupe de l'Ouest les remarque sur les deux côtes du Grænland. Ils ont présenté en juillet un maximum d'intensité, ont été observés en août et se sont peu à peu dissipés de telle sorte que le 14 octobre on n'en avait plus trace (Maurer) et qu'on revoyait le ciel bleu en Suisse. Ils consistaient essentiellement en un fin voile blanchâtre, brillant ou plombé, couvrant le ciel, parfois uniforme, parfois floconneux, semblant des cirrostratus. Jost et nous l'avons noté toutes les fois, depuis le 23 juin jusqu'au 26 août, que le ciel a présenté absence d'autres nuages, soit 42 jours au moins sur 64, sous le nom de Ci-Sti. Cette couche dominait toutes les autres, même les cirrus, elle était parfois légèrement ondulée.

Le ciel apparaissait blanchâtre, et pour ceux qui voyageaient sur neige (Quervain), plombé. Le soleil apparaissait, quand il était haut sur l'horizon, peu brillant, parfois auréolé de blanc brillant ou de violacé. Vers l'horizon, il apparaissait rouge-orangé, puis rouge sang. Parfois aussi il disparaissait entièrement dans une brume insaisissable, se couchant plus tôt qu'il n'eût dû. Des réfractions l'allongeaient parfois sur l'horizon. La lune est apparue en Europe souvent orangée. Seul M. Busch (Anisberg) a aperçu un cercle de Bishop, le 45 juillet.

Au Grænland nous avons en vain cherché à revoir les halos, si fréquents même en mai à Holstenberg. Cheneau n'en a aperçu qu'un seul, faible, un jour. Quant au groupe de l'Ouest, il signale la chose le 27, mais ne voit rien. Pas de phénomène de crépuscule.

Des observations objectives corroborent les données visuelles. Maurer signale l'amincissement, l'atténuation des traces héliographiques de l'appareil Campbell. Le Dr Steiner, de Budapest, établit que bien que la nébulosité ait été, en 1912, en trois stations hongroises, 5,4 contre 6,5 en 1914, la proportion des brûlés totaux aux brûlés incomplets n'a été que de 1,4 contre 5,3.

M. C. Bührer, à Clarens, a mesuré, à l'actinomètre de Ciova,

la radiation totale et a trouvé en juillet un grand déficit d'insolation.

J'ai moi-même fait des déterminations au Grœnland avec le même instrument et trouvé, en unités actinométriques et en movenne:

```
Holstenberg 15 v
                  10 h. 08 m. (19,95) 20,0 un.
             15 °
                  14 h. 00 m.
                                      20,7 un.
             16 v
                   10 h. 20 m.
                                      20.9 un.
             16 °
                  13 h. 25 m.
                                      16.6 un.
   26 v 1912 Holst. 14 h. 49 m. 18,8 66
   18 août
             P.-Q.
                     14 h. 15 m.
                                   12.2 69.45
```

Quant à la cause de ces troubles, Hellmann l'attribue aux violentes éruptions du volcan éteint Katurai, dans les Aléoutes, débutant le 6 juin et qui ont couvert de cendres un poste T.S.F. d'Alaska à 430 km. Dès le 40 juin, M. Kimball, au Mount Weather, signale une dense haze. On évalue à 44-12 km. la hauteur de la couche troublante.

#### Séance du 2 avril

Wilczeck. Sisymbrium Sophia, L. - H. Faes. Sur une vigne d'essais.

M. le prof. Wilczek présente une forme peu connue et tombée dans l'oubli du Sisymbrium Sophia, L., mentionnée par Gaudin, Flora Helvética appendix, p. 360, sous le nom de Sisymbrium Sophia L. B. alpinum, caule humili simplicissimo, foliis pinnatifidis: laciniis lincaribus integris dentatisve, siliquis demum falcatis. Il indique la plante aux Diablerets (Rochers du Vent), environ 7000 pieds d'altitude,

M. Wilczek a rencontré cette plante deux fois: à l'Argentine sur Bex, sous des rochers surplombants, circa 4500 m., et enfin à Kalbermatten, vallée de Zmutt en Valais, c. 2200 m. Ces échantillons sont conformes à ceux de Gaudin.

Le S. Sophia type est une plante ségétale et rudérale répandue dans toute l'Europe, mais principalement dans les régions montagneuses chaudes du sud de l'Europe.

D'après Rouy, Flore de France, vol. II, p. 44, cette plante ne dépasserait guère l'altitude de 1000 m. en France; cela me paraît peu exact, car dans les vallées Pennines (voir Jaccard, Catalogue de la flore valaisanne, p. 22) la plante monte à de très grandes hauteurs, avec les moissons, par exemple à Chandolin, à 4980 m.; nous l'avons fréquemment récoltée absolument typique à Zermatt, dans la vallée de Cogne, à Courmayeur, etc.

Nous la possédons typique également des rochers des Tours derrière les Morteys, à 2000 m. où elle a été récoltée par F. Jaquet.

Nous avons l'impression que cette plante doit sa dispersion actuelle directement ou indirectement à l'activité de l'homme: c'est une plante «anthropochore» dans le sens de Rikli. Ainsi le Guide du botaniste dans le canton de Fribourg, par Cottet et Castella, la mentionne comme rareté dans les décombres, les lieux pierreux et les débris de rochers. Ces deux dernières sortes de stations ne sont pas l'habitat normal de la plante, elle y a été introduite par des moutons. Ainsi la station du barrage près Fribourg se trouvait également sous des rochers molassiques surplombants, endroit choisi comme «reposoir» par les moutons; j'ignore si la plante s'y est maintenue.

Nyman, Conspectus Floræ europææ supp. II (pars prima), p. 26, dit: «S. Sophia; deest in Lappon. (et Fénn. bor. plur.) nisi rarius adsit ad domos novacularum Lappon. mer. infimæ (Whlub.).»

Il ressort de cette citation que la présence de cette plante y est encore liée à celle de l'homme.

Quant à la station de Kalbermatten, très bien abritée et entièrement horizontale, la présence de nombreux excréments de moutons ne laisse aucun doute sur la manière dont la plante est arrivée. Le prof. Wilzek se propose de vérifier, dans le courant de l'année, si la plante, qui y était extrêmement abondante en 4912, aura pu se maintenir; en tout cas elle fructifiait abondamment.

Il termine son exposé en discutant différents facteurs edaphiques et cosmiques qui provoquent dans cette station ainsi que que dans celle de l'Argentine le nanisme accentué de la plante.

M. le Dr H. Faes fait une communication sur une vigne d'essais établie par la Station viticole, à Arnex sur Orbe, en terrain très compact et très calcaire (50 à 60 %) de carbonate de chaux). Les porte-greffes les plus usités dans la reconstitution des vignobles furent introduits dans cette vigne, afin de noter leur résistance relative au carbonate de chaux. En 4909, année de la plantation, toutes les variétés de porte-greffes eurent un développement relativement normal, grâce aux réserves contenues dans le porte-greffe et le greffon. Mais dans le courant de 4910, les variétés peu résistantes au calcaire subirent une chlorose intense et succombèrent.

En 1911, les souches greffées sur les porte-greffes suivants étaient mortes ou mourantes : Riparia Gloire de Montpellier; Rupestris du Lot; Riparia × Rupestris 14 F. Dufour, 1011, 3309, 3306, Solonis × Riparia 4616, Riparia × Cordifolia — Rupestris 406<sup>3</sup>.

L'Aramon X Rupestris Ganzui 4 et le Riparia X Berlandieri 420 A végètent assez normalement, mais présentaient cependant des traces évidentes de chlorose.

Par contre restaient absolument verts et vigoureux le Mourvedre × Rupestris 1202, le Riparia × Berlandieri 457<sup>11</sup>, le Chasselas × Berlandieri 44 B, le Cabernet × Berlandieri 333.

Les observations de l'année 4942 n'ont fait que confirmer celles de 1914. Il sera intéressant de continuer l'étude, notamment au point de vue de la production des porte-greffes résistant dans ce sol difficile.

### Séance du 16 avril

Ch. Linder. Voyage scientifique aux Bermudes.P.-L. Mercanton, Variations des glaciers.

M. Ch. Linder, professeur, fait un récit captivant du voyage scientifique aux Bermudes, qu'il a fait l'an passé, à l'occasion du congrès international de zoologie à Boston. Il parle des habitants des Bermudes, explique la composition géologique de ces îles corailliennes, puis fait passer devant nos yeux les types principaux de la flore et de la faune terrestres, presque entièrement importées par l'homme, et de la faune marine, d'une richesse de formes, de couleurs, extraordinaire.

M. P.-L. Mercanton fait part à l'assemblée des résultats des recherches qu'il a entreprises avec M. Muret sur les variations des glaciers, continuant ainsi l'œuvre que M. F.-A. Forel avait créer il y a quarante-deux ans. M. Mercanton s'occupe spécialement des variations de l'enneigement, enregistrées par les nivomètres dont les mieux installés sont ceux de l'Eiger et d'Orny.

La sécheresse extraordinaire de l'été 4944 a été compensée par les chutes de neige très abondantes de 4942, et au total, après dix ans d'observations, on ne peut remarquer aucune variation générale de l'enneigement en Suisse. Les observations de M. Muret montrent toutefois que presque tous les glaciers sont actuellement en décrue. Il sera intéressant d'étudier le contre-coup qu'aura sur le front des glaciers, l'enneigement considérable de 4944.

Les chiffres que M. Mercanton a donnés à l'appui de ses conclusions paraîtront dans le Journal du Club Alpin.

### Séance du 7 mai

 H. Blanc. Biologie du Dixippus morosus. — E. Bugnion. Phyllies de Ceylan. — H. Blanc. Pésence de l'Apsilus vorax dans le lac Léman. — Arthur Maillefer. Démonstration d'un appareil de Galten.

M. le prof. H. Blanc communique les observations qu'il a faites sur la biologie du Dixippus morosus ayant réussi à élever en laboratoire une grande quantité de ces insectes bizarres, bien connus des biologistes par leur ressemblance protectrice, leur homochromie. D'un lot d'œufs rapportés de l'Institut zoologique de l'Université de Fribourg en Brisgau, en octobre 1910, est sortie une première génération de femelles parthénogénétiques qui ont commencé à pondre en juin 1911; en décembre, deuxième génération de pondeuses; en juin 1942, troisième génération; en décembre, deuxième génération de pondeuses; en juin 1912, troisième génération; en décembre quatrième génération; en mars 1913, cinquième génération de femelles peuthénogétiques, desquelles proviendra une sixième génération. Ces insectes, très résistants, pouvant parfois supporter un jeune prolongé de plusieurs jours, ont été nourris avec des feuilles de lierre et de rosier et ont reçu de temps en temps un peu d'eau pulvérisée.

Les observations faites par O. Meissner de Potsdam, relatives à la croissance, aux mues larvaires, aux colorations, au mode de se nourrir, au cannibalisme, à la régénération des pattes, à l'autotomie et à la ponte, sont confirmées, ainsi que celles qui ont été répétées par ce biologiste pour déterminer quelle était l'influence de la température sur la durée de la vie embryonnaire, qui est toujours prolongée lorsque les œufs sont soumis à une basse température, et raccourcie quand ils sont exposées à une température

élevée.

Température moyenne 40 à 42° cent.: durée du développement 167 jours (élevages faits au Champ-de-l'Air par M. Corthésy). — Temp. moyenne 18 à 20°; durée du développement 94 jours (éle-

vages faits au laboratoire de zoologie).

Avec la croissance de la larve de l'insecte, on constate des modifications très apparentes de la plaque génitale et des appendices qu'elle recouvre qui sont portés par les derniers segments abdominaux. La dissection de l'appareil génital a démontré que le développement des ovaires est très inégal, qu'ils sont souvent atrophiés et que des femelles de petites taille ont parfois leurs ovaires mieux conformés que ceux de femelles plus grandes.

Diverses expériences sont en cours dans le but d'étudier le comportement du Dixippus, la façon dont il se conduit et réagit visà-vis de la lumière, de la température, de l'humidité, etc., à l'état larvaire et à l'âge adulte.

Le prof. E. Bugnon ajoute quelques détails au sujet des Phyllies de Ceylan (Phyllium Scythe Gray). Les adultes paraissent se tenir de préférence au haut des arbres. M. Bugnion, qui a passé six saisons à Ceylan, n'en a pas rencontré une seule fois à proximité de la main ou du filet. Ces insectes doivent être cependant assez communs aux environs de Kaudy. Les butterflies collectors, qui connaissent les retraites des Phyllies et les offrent aux étrangers au prix d'un roupie (1 fr. 70), les colportent en nombre à l'état vivant.

M. Bugnion a, pour la première fois, cette année rencontré au pied d'un arbre une Phyllie fraîchement éclose (ayant encore sa teinte rouge). C'était à Talgaswella (low country), à trente milles au nord de Galle, à la lisière de la jungle. Ayant eu pendant un mois environ en captivité une vingtaine de Phyllies femelles (achetées à Kandy), notre collègue a observé que les œufs, pondus un à un, tombent simplement sur le sol. M. Morton qui a fait la même observation (Bull. Soc. vaud. 1903, p. 401), donne de l'œuf une description très exacte.

L'œuf de la Phyllie est un petit cylindre long de 4 mm., avec une enveloppe d'un brun jaunâtre qui porte sur les côtés cinq arêtes proéminentes. Cette forme, très particulière, rappelle d'une manière frappante les graines d'ombellifères du g. Conium. L'œuf serait, comme la Phyllie elle-mème, au bénéfice d'une «ressem-

blance protectrice».

Des coupes pratiquées au travers de l'œuf (voir Henneguy, les Insectes, p. 204) révèlent au surplus une structure particulière. Formée de trabécules entrecroisées, la capsule offre une apparence spongieuse, avec de nombreuses lacunes aériennes intercalées. L'ensemble constitue, surtout au niveau des arêtes, une sorte de

coussinet élastique et protecteur.

L'opinion de M. Bugnion est que la structure de la capsule, ainsi que les cinq arêtes qui surmontent cette enveloppe, sont spécialement adaptées aux conditions dans lesquelles se fait la ponte. Les Phyllies se tenant au haut des arbres, les œufs, expulsés un à un, étant souvent exposés à tomber d'une grande hauteur, la nature les a dotés d'une coque élastique et d'arêtes proéminentes dans le but de les protéger contre les chocs.

Les petits, qui éclosent au niveau du sol, ont probablement l'instinct de grimper aux arbres et de rejoindre les parents au

milieu des feuilles.

M. le prof. H. Blanc signale la présence dans le lac Léman de l'Apsilus vorax, Leidy, rotateur nouveau pour sa faune et pour

la faune suisse. C'est en 4898 qu'il découvrit ce Vermidien fixé par son disque adhésif contre la paroi d'un cristallisoir dans lequel il avait placé quelques branches de Ceratophyllum; en 1907 et en 1908 il retrouvait cette espèce curieuse dans les mêmes conditions et dès lors il l'a vainement cherchée, Apsilus vorax est une espèce sporadique et rare; elle a été découverte dans les eaux de Fairmont Park aux Etats-Unis, puis elle a été observée dans des aquariums des Instituts zoologiques à Giessen et à Leipzig.

Pedalion merum. Hudson, est une autre espèce de rotateur reconnaissable à ses six appendices garnis de longues soies qui le font vaguement ressembler à la larve nauplius des crustacés entomostracés. Il a été découvert en 1871, par Hudson, en Angleterre, à Cliften près de Birmingham, puis on l'a récolté dans divers petits lacs et étangs en Allemagne, en Autriche, en Italie, en Asie, aux Acores. Cette intéressante espèce a été signalée pour la première fois en Suisse en 1887, comme faisant partie de la faune d'un petit lac du val Campo, situé au pied du Piz Duan près de Bergell, puis ce rotifère a été retrouvé dans le lac de Lowerz, dans des étangs près de Baden, dans le lac de Bret et dans une mare des environs de Genève. En mai 1944, l'une de nos étudiantes, Mile Montet, recueillait Pedalion merum en grande quantité dans le lac à patiner du bois de Sauvabelin près de Lausanne. Cette espèce fut abondante pendant tout l'été dans cette station d'où elle disparut en septembre; dès lors elle n'a pas réapparu. Il est possible que la disparition de ce rotateur du lac à patiner soit dûe à son envahissement par les Characées qui se sont extraordinairement développées.

M. Arthur Maillefer démontre un appareil de Galten de sa composition: cet appareil sert à expliquer mécaniquement la cause de la courbe des probabilités et des courbes biométriques.

# BULLETIN SCIENTIFIQUE

### CHIMIE

Jean Piccard. Des couleurs de second ordre et des sels holoet meri-quinoïques. (Ber. d. D. Chem. Ges. 46 (1913), 4843-4862; Munich.)

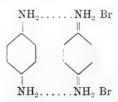
1). — Les dérivés de la p.-phénylènediamine produisent par oxydation partielle de superbes colorations, dues aux sels nommés par Willstätter et Piccard: meri-quinoïques. Ce sont les produits d'addition d'une composante quinoïque et d'une composante hydro-quinoïque. Tel le plus ancien de ces corps, le rouge de Wurster:

$$N(CH_3)_2\dots N(CH_3)_2 \ Br$$

$$\downarrow \qquad \qquad \qquad \downarrow$$

$$NH_2\dots NH_2 \ Br$$

2). — L'auteur rappelle l'ancienne règle de « l'approfondissement de couleur » qui résulte de l'agrandissement de la molécule d'une matière colorante organique. Cet agrandissement transforme une matière colorante jaune en une matière orange, puis en rouge, en violet, en bleu et enfin en vert. L'auteur s'est posé le problème d'agrandir les molécules de façon à arriver « au delà du vert ». Dans ce but il a repris l'étude des sels meri-quinoïques. Le plus simple de ces corps a été isolé par lui-même il y a quelques années; c'est le bromure de meri-quinone-diimonium:



Ce corps est jaune, les produits méthylés en sont, suivant le nombre des méthyles introduits, orange, rouge (rouge de Wurster), violet et bleu. L'auteur a préparé les produits phénylés de la série et observé l'ancienne règle qu'un groupe  $C_6H_5$  équivaut à peu près à deux  $CH_3$ . La tetraphényl-phénylène-diamine enfin a donné une matière colorante verte.

Comme la phénylène-diamine, la benzidine donne aussi des sels meri-quinorques. Ici le sel le plus simple est bleu, le dérivé tetra-méthylé donne déjà des sels verts. M. Kehrmann a isolé récemment le produit d'oxydation de la diphényl-benzidine. Il est vert, comme le veut la règle ci-dessus mentionnée.

En oxydant enfin la tetraphényl-benzidine, l'auteur espérait dépasser le vert et arriver ainsi au but proposé. En effet, il a pu constater une coloration toute nouvelle pour des matières colorantes à si grandes molécules : le meri-tetraphènyl-diphénoquinone-diimonium forme des sels d'un superbe jaune orangé.

Nous avons donc dans une série parfaitement homologue réalisé le passage des matières colorantes par toutes les couleurs de la gamme et bouclé le cercle pour arriver à un nouveau jaune. L'auteur nomme cette couleur le jaune de second ordre; il montre aussi que d'après le spectre d'absorption des matières colorantes précédentes il fallait s'attendre à voir apparaître un nouveau jaune.

3). — L'auteur décrit quelques sels holo-quinoïques dérivés de bases phénylées. Ici l'effet du groupe  $C_{\rm g}H_{\rm p}$  sur la coloration est bien plus considérable que celui produit par deux  ${\rm CH_s}$ .

Jean Piccard. Des sels holo- et meri-quinoïques de la Benzidine (Réponse à M. Madelung). (Ber. d. D. Chem. Ges. 46 (1913) 4860 à 4862; Munich.)

L'auteur donne quelques nouveaux arguments pour prouver que le diphéno-quinone-diimonium produit des sels holo-quinoïques qui ne sont que jaunes. Les observations de M. Madelung, qui avait décrit ces sels comme étant bleus reposent sur des erreurs. L'auteur a aussi isolé un corps nettement jaune, qui ne peut être autre chose qu'un sel de la même base en question.

### OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

### FAITES A

## L'OBSERVATOIRE DE GENÈVE

PENDANT LE MOIS

### DE SEPTEMBRE 1913

- Le 1, faible rosée le matin, brumeux ; faible pluie à 10 h. 10 m. ; éclairs et tonnerres dans la soirée, faible pluie.
- les 2, 3 et 4, faible rosée le matin ; brumeux.
- le 4, faibles pluies depuis 5 h. 25 m. du soir ; orages dans la soirée.
  - 5, faibles pluies dans l'après-midi.
- les 6, 7, 8, 9 et 11, brumeux à l'horizon.
- le 7, rosée le matin et faibles pluies dans l'après-midi.
  - 8, orage à 5 h. 15 m. et faible chute de pluie.
  - 10, pluie dans la nuit; orage à 6 h. 30 m. du matin et pluies intermittentes.
  - 12, rosée le matin.
  - 13, pluie dans la nuit, à 10 h. du matin et depuis 8 h. 5) m. du soir.
  - 14, pluie dans la nuit; orages à 1 h. 30 m. et forte pluie.
  - 15, pluie dans la nuit et orage à 5 h. 30 m. du matin.
  - 16, rosée le matin ; pluie à 11 h. du matin et pendant une grande partie de l'après-midi.
  - 17, orage à 6 h. 45 m. du soir; pluie à 7 h. 15 m. et depuis 9 h. 45 m.
  - 18. pluie dans la nuit et à 7 h. du matin.
  - 20, rosée le matin ; faibles pluies l'après-midi.
  - 21, faible rosée le matin.
  - 22, forte rosée le matin.
- les 23 et 24, brouillard le matin et forte rosée.
  - 25, 26, 27, 28 et 29, légère rosée le matin.
- le 30, pluie à 7 h. et à 10 h. du matin.

ARCHIVES, t. XXXVI. - Octobre 1913.

# GENEVE - SEPTEMBRE 1913

3	Nombre d'heures	- : : : : : : : : : : : : : : : : : : :	46
PLUE	Hauteur 24 h.	80	96.2
Durée		м - м - м м м - м м м - м м м м м м м м	176 2
ré	Moy.		 E3
Nëbulositë	h. 9 h.		5 3.9
N	7 h. 1	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6.2 5.
	it. moy. kil. h.	2 5 6 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	E. 1
	Dominant   Vit. moy.	war. NNNE. 1 SSW. 1 SSW	
VENT	9 в.	EN NEW NEW NEW NEW NEW NEW NEW NEW NEW N	==
	1 п.	ESS SECTION OF THE PROPERTY OF	
	7 h.		
		8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	
+	Вавоскариг Міп.   Мах.	# # # # # # # # # # # # # # # # # # #	
e 700mm	Ecart av.   la norm.   A	# 0000	1.36
<b>АТМОЅРИЁВІО</b> ОЕ	Moyenne E	00.000.000.000.000.000.000.000.000.000	26.25 -
	9 h.	= 1 0 × 6 0 0 0 0 × 3 × 3 × 3 × 0 3	26.37
Pression	1 h.	# 25 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	25.99
	7 b.	E	26. 19
Jour	du mois	- a & + 10 o + x a 2 - 2 2 2 2 2 1 2 1 2 1 2 1 2 2 3 3 3 3 3 3	Mois

# GENÈVE - SEPTEMBRE 1913

				7117				INAL	L RACTION DI	DE SATURATION	ATION EN	0		elliper.	lemmer, du Khone	
7 h.	1 h.	9 h.	Moyenne 8 Observ.	Ecart avec	Min.	Max.	-1 p	1 h.	9 h.	Moyenne 8 Obs.	Moyenne   Ecart av.   8 Obs.   la norm.	Min.	Max.	Midi	Ecart avec	mètre
_	0 16+	0 017	00 211	0 0	0 111	0	-	- 1	:	,					0	mm.
	0.10	0.07	11000	00.1	0.17	726.2	70 :	99	20	0,	,   -	<u>G₹</u>	?! ?!	( · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1°0 +	1755
<del>,</del> ,	0.13	0.5	00:11	70.7	0:21	22.0	2	05	2	5- 1	+	00	3.	1. 7.	+ 0.5	17.55
c c	21.1	0.11	71.13	11.11	0.11	23.0	2	63	Ž.		**	X.	93	19.5	÷ 1.3	17.15
??	22.9	20.3	19.06		13.9		.ç.	S. S.	.0%		?/	56	96	19.3		100
0.0	21.1	16 4	18.70	+ 2.57	14 9	22.3	25	90			- 1	57	3	100	- 1	200
9.3	20.3	17.3	17.02		11.5	21.4	:06:	()()	;=	F:	+	13	2.5	. 0		0010
≈.	19.4	17.4	15.80	60.0 -	10.8	20.2	653	0.0	200	ヹ	7.	2	3	2	7 . 7	16.65
3.4	20.3	16.3	17.19	+ 1.42	11.5	0.17	7.	00	9.	199	- - <del>- 1</del>	2	2 5	1 01	-	1600
5.1	23.6	17.6	18.14	+ 2.50	5.81	5.45	100	.00	. 2	7.	- 10 - <del>-</del>	) ic	3 3	10.01	- y	10.02
1.6	15 3	13.8	14.42	- 1 10	11.0	x ::	96	0.0	0,	7	- +	1 10	3 3	20.01		17:51
2.0	15.4	13.7	12.69	- 2.70	X		1-	00			- 1		. 7	0.7.1	0.1	11 11
?? ??	19.1	15.8	13.79	- 1.46	6.3	x.	76.	10	(.0	13		: 0		12		1001
??	17.4	15.3	15.01	- 0.08	15.	100 X	95	7.	3	7.	17.	200	. :	2 10 2 10		17-50
1.7	18.0	11.0	14.42	0.50	10.2	19.3	36	2	96	× ×	· -	3.2	2 S			1 202
10.6	0 97	12.0	12.69	- 2.10	0.6	2.01	13	10	9.	1.	0	7	3 5		<del></del>	1730
	13.8	11.4	11.26	3 45	6.9	x 7.	Y.	27	500	X.	+10	7	. 6	- 10	٠ ( - ٠ ( -	1707
0.0		% ??	13 49	- 1.07	0.0	19.3	÷	×2	75	-	- 1	97	55	15.7	·	1720
0.1	0.0	10.7	12.83	- 1.60	( - ( -	 		?!	17.	2:	+ 1	5,5	0.5	-	1 50	17.65
?? ?	?:	.c. ₹	11.53	- 2.76	. · ·	c: : 7	Ţ.	64	Э:	;-	1 -	3	96	15.3	9.	1695
33.0		37.5	11.28	28.85	9:5	15.7	95	20	88	<del>*</del>	10	66	16	16.0	8.0	1695
n :	9.4	20.07	11.76	- 2.33	2.00	16.3	95	55	36	S.	?? +	55	97		1	1695
0.	o i	10.0	10.63	- 3.20	9.4	z. x	F.G.	X.	?;	2	-+	553	:2:	15.5	- 1.1	1665
# T	0.61	Σ : α	10.81	χ: γ:	# · #	5.5	ć.	17.0	·.=	20	13	0.0	800	15.5	0.1 -	1695
7.0	14.0	1.6	10.93	62.2	0.0	15.1	5	;;;	e€6	98	9+	0.7	96	15.3		1665
0.	16.1	12.3	12.13	1.34	0.0	16.9	ĉ,	-	55	150	1-	68	15.	15.5	× 0	1675
7	G. # ;	6.11	12.37	180-	9.1	9.61	15.	0.7	06	ĵ.	c. +	35	3.	15.7	17	1000
χ:	16.2	0.1	13.92	12.0 +	10 x	17.1	26	3.0		ž	+	199	30	16.0	- C	1650
5.6		13.3	13.66	+ 0.77	11.3	16.0	93	?! %	16	X.	x. +	:0	:06			15.9
	15.8	11	13.37	+ 0.61	0.0	17.5	1-6	(1)	XX.	.0%	-+	10	3	16.3	7 0 +	16.15
0.1	+13.8	+10.3	±11.13	18.0 -	+ 0.3	+14.3	66	06	5.	9.5	***	8	100	16.0	· ^!	1650
-									-							
+11.75	+17.41	+13.90	+14.14	- 0.52	+ 9.58	+18.83	5.	:96	7.	7.	-			15 91	1 0 1	12021
																11111

### MOYENNES DE GENÈVE. - SEPTEMBRE 1913

Correction pour réduire la pression atmosphérique de Genève à la pesanteur normale : † 0<sup>mm</sup>.02. — Cette correction n'est pas appliquée dans les tableaux.

Pression atmosphérique : 700 mm	Pression	atmosp	hérique	:	700 mm	
---------------------------------	----------	--------	---------	---	--------	--

	1 h. m.	4 h. m.	7 h. m.	10 h m.	1 h. s.	4 h. s.	7 h. s.	10 h. s.	Моуеппев
	mm	111111	mm	201101	141731	111111	111111	mm	131 241
Ire déc.	27.89	27 72	27.97	27.91	27.53	27.26	27.48	27.92	27.71
2e »	22.98	22.33	22.75	22.90	22.48	22.06	22 74	23 14	22.67
3e »	28.91	28.75	28.74	28.85	27.95	27.54	27.86	$28 \ 32$	28 37
Mois	26 59	26.27	26.49	26 56	25.99	25.62	26.03	26.46	26.25

### Température.

	0	0	0	0	0	0	U	0	0
lre déc.	+14.65	+13.49	+15 17	+19 07	120.74	+21 06	+18.70	+16.20	+17.38
2e »	10 00	9.37	40.33	14.09	16 40	16.84	14.18	11.99	12.90
3e »	9.46	8.81	9.74	13-61	45 10	-45.61	43.38	11.36	12.13
Mois	±11.37	+10.56	+11.75	+15.59	+17.41	+17.84	+15 42	+13.18	+14.14

### Fraction de saturation en 0/0.

1:0	décad	91	92	89	72	62	62	75	83	78
2e	>>	92	94	9.)	7 'k	65	64	74	87	80
3e	» ·	94	95	94	80	72	71	86	91	85
,	Mois	92	9'1	91	75	66	66	78	87	81

Dans ce mois l'air a été calme 1/4 fois sur 1000.

Le rapport des vents 
$$\frac{\text{NNE}}{\text{SSW}} = \frac{98}{32} = 3.06$$

# Moyennes des 3 observations $(7^h, 1^h, 9^h)$

Pression atmo	sphérique	26 28
		5.2
`	$\sqrt{\frac{7+1+9}{3}}$	
Température	7 1-1 1-2×9	+14".21
	4	

Fraction de saturation . . . . . . . 81 "/

### Valeurs normales du mois pour les éléments météorologiques, d'après Plantamour:

Plantamour :	
	mm
Press. atmosphér (1836-1875)	27.63
Nébulosité (1847-1875).	4.9
Hauteur de pluie (1826-1875).	94mm.2
Nombre de jours de pluie. (id.).	10
Température moyenne (id.)	+14°.66
Fraction de saturat, (1849-1875).	77 0/0

### Observations météorologiques faites dans le canton de Genève Résultats des observations pluviométriques

Station	CÉLIGNY	COLLEX	CHAMBESA	CHAIRLAINK	SATIONY	ATHENAZ	Сом вк-Ичкк
Hauteur d'eau en mm.	98.4	103.8	104.9	84.7	73.7	77.7	90.5
Station	VEYRIER	OBSER	ATOIRE	COLOGNY	PUPLINGE	JUSSY	HRB##ZCK
Hauteur d'eau en mm.	88.2	96	5.2	91.3	98 2	102 6	92 4

Insolation à Jussy: 109.0 h.

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

FAITES AU

### GRAND SAINT-BERNARD

PENDANT LE MOIS

### DE SEPTEMBRE 1913

Les 1, 4, 5, 7, 12, 14 et 15, pluie.

5, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 19, 21, 27, 28, 29 et 30, brouillard.

10, 16, 17, 18, 20 et 30, neige.

5 et 10, forte bise.

29 et 30, très fort vent.

le 15, orage et grêle.

# GRAND SAINT-BERNARD - SEPTEMBRE 1913

Jour		PRESS	HON AT	PRESSION ATMOSPHERIQUE 500mm	QUE 500"	+ шс				VENT			NEBU	NEBULOSITE	,	Plure	Neige
du mois	7 h.	1 h.	9 h.	Moyenne 3 Obs.	Ecart av.    ia norm.	Вакоскарив Мін. Мах.	мах.	7 h.	- 1 h.	, di 6. 	Dominant	ıt 7 h.	1 h.	9 h. j. M	Moyenne 3 Obs.	Hanteur (24 h.)	Hauteur (24 h.)
-	mm.	num.	mm.	mm. 69.6	ит. + 1.5	mm.	mm. 70.3	NE.	IISW.	1 SW.	I SW.		. <del>.</del> .	10	·c	mm.	em.
જ≀:	69.5	8.69	0.02	70.0	6.4	£.69	10:1	SW.	OSW.	O NE.	l calme	0 -		0	٥ :	:	:
77	0.00	20.00	41.4	0.07	+-1 	0.09	71.4				o var.	7 0	э <del>т</del>	⊃ ?·	e≀ ≎		:
7 10	. x.	0 00	69.4	₹.0 0:09	· -	68.7	Ž: 7: 69: ±	ZE.	NE.	% NE.	SNE.	10	+ C.	, <u>O</u>	) X	5.0	
9	69.0	69.4	69.3	69.3	+ 1.2	68.89	69.4	ZE.	I NE.	I NE.	1 NE	1	7	0	_		
<b>}</b>	69.6	70.6	8.60 8.10	10.0	÷: ≈	69 5	70.1	.115	I SW.	O.NE.	l var.	01°	0,	0 ;	<b>1</b> - ;	0.0	:
oc o	7.0	x 1	17.5	71.0	# + # ?	0 %	21.8					o. g	9.2	2 2	9 2	:	:
01	67.0	66.4	66.1	66.5	- 1:1	0.9.1	28.89		INE.	SINE.	NE.	201	101	10	10	23.0	: ??
11	9.99	67.0	67.5	67.0	G.0 -	66.1	67.50	NE.	IISW.	1 SW.	U var.	0	0	-	0	:	:
13	65.8	65.5	0.65	65.4	- 2.0	64.4	8.99	SW.	INE.	I SW.		10	7	10	20	% %	:
ee :	62.8	63.4	62.0	F. 20	0.6	61.7	£ 7 9 9		IISM.	1 SW.	181	0 ;	2.5	] O	0.7	• 1	:
7 1	0.10	0.19	93	0,00	T:9 -	0.00	- :				NS. 7	0 10	2 3	2 -	<u></u>	10 k	:
C 2	2,00	0.00	02:30	6.00	) ic	2.00	20°00			1 577		07	10	7 5	· :	0.13	::
17	1.000	0.09 0.09	2.13	60.3	1 00	0.00	Ç 0.	2 Z		SW	2 2	7	2 63	2 2	Ç 'C	35.0	000
18	60.7	62.8	9 19	62.7	1 4	9.09		SW.	2 SW.	I SW.	1 811.	10	10	0	1~	0.6	€.
15	65.1	65.1	66.1	1.00	. I	0.55		ZE.	e NE.	I NE.	N. N.E.	10	10	10	lo	:	:
50	0.00	0.00	66 1	66.0	0.8	0.65.0	?₹	ZE:	1 NE.	INE.	NE.	0 [	0.	10	7	30.0	( <del>-</del>
??	66.3	67.3	68.4	67.3	+ 0°0	66.3		SE:	INE.	ZZ	NE.	7	- 01	07	∞.	:	:
22.00	08.0	68.1	1.89	55.5	9.0	0.23	7.0	: ::::::::::::::::::::::::::::::::::::	1 NE.	LNE.	Z Z		:: -	00	- c	:	:
3 77	0.00	2.73	0.00	5.13	200		2.00						r =		≀ ≎		
25	69.3	69.5	8,69	69 5	+ 3.1	69.5	8.69	SW.	ONE.	I SW.	l var.	0	0	0	0		
:0 ??		2.23	0.83	×. %	4 3.5	68.51	0.9.1	ZZ.	NE.	NE.	N.E.	?/	0	=	0	:	:
27	08.8		68.7	68.5	+ 2.3	0.80	68.8	NE.	I SW.	I NE.	I NE.	0	70	0	00	:	:
× 2.	c %	0.00	7. 7.5	68.33	?! ?! +		7. 3. 3. 3.		. NS ?	1 8%		10	9	-	<b>5.</b>	:	:
Ş.,	77.80	0.83	0.10	6.7.9	6: 1	0.7.0	33.		: 8M:			G .	0	] :	0,	:	
<u> </u>	2.00	e	0.00	0.69	G. G.	0.4.0 0.4.0	0 70		- SW.		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2	- - -	2	9	0.4%	.o
	-								-			-					
Mots	66.76	66.95	62.19	00.97	2. O 1							7.7.	6.0	5. I	ιο χ	199.3	258

# GRAND SAINT-BERNARD - SEPTEMBRE 1913

			_	_	-	-		_	_	_	_	_	_		_		-	_	_	_	_	_		-		_	-	-	_	_	==	-	
	Max.	88	130	89	100	100	97	100	86	100	100	38	100	100	100	100	100	100	100	100	96	28	100	86.	Ê	63	35 6	100	100	100	100		- !
EN 0/0	Min.	51	07	45	67	X X	7.	37	80	200	90	18	<del>1</del> .6	96	286	50	36		20	86	55	30	6.	0.7	6.1	£	<del>1</del> 6	63	76	93	98		
FRACTION DE SATURATION	Moyenne 3 Obs.	7.4	55	55	8.4	95	?} ∞	94	93	65	26	Ť.	88	100	100	龙	100	6	88	6	62	13	000	85	133	200	67	86	86	66	100		75
ON DE S	9 h.	86	2	63	100	100	7.0	93	96	33	100	7-6	96	100	100	 63	100	100		100	5	96	% %	0,	0.5	7.0	88	66	100	100	100		- x
FRACT	1 h.	10	7	207	8	94	, , ,	88	76	833	100	6+	86	100	100	F6	100	7	81	88	33	<del>%</del>	63	.96	*	61	2	95	96	100	100		S.
	7 h.	81	63	56	20	06	93	100	68	66	16	20	100	66	100	100	100	100	100	100	30 10	3.1	66	68	69	<u>10</u>	Ġž	65	86	97	100		82
	Maximum	+ 10.2		13.7	11.5	8.33 8.33	6.6	7.8	8.0	€	5.0	6.4	& &	5.0	3,2	3.0	≈ 0	1.1	1.0	ર. જ	3.7	1.3	1.8	†.†	₩. %	7.7	0.3	3.7		0.3	0.0		+ 5.45
	Minimum	+ 5.7		8.0	7.0	£.33	3 0	4.5	4.0	÷;÷	1.8		F.0 +	1.0	+ 1.3	- 0.3	- 1.0	- 1.3	0.8	- 2.0	ت ش ب	3.5	#·# -	x. 1	+ 1.0	ું.	+ 1.0	0.0	20.0	_	0.0		4 0.75
E .	Ecart avec la normale	° ° ° ° +	જ	IC)	-34	+ 1.2	~	_		6.0 +	G. €.	8.0 -	1.3	2 % 1	- 1.6	2.5	8.9		?÷ -	- 3.6	3.0	F.F -	- 4.1	- 1.6	ē.I +	e	≎ ?? +		65		÷ ??		- 0.59
TEMPÉRATURE	Moyenne 3 Observ.	+ 7.3	7.7	10.2	8.80	5.9	5.9	5.6	4.7	5.2	E: 7	ಬ್ಯ	. 2. 8	?₹.	?₹ ©₹		F-0 -		6.0 -		0.0		1.33		1.0	4.6	50.7		0		0.0		+ 2.73
	9 heures	+ 7.0		11.2	7.2	4.6	6 2	8.4	4.4	+ 5.8		+ 2.2	IJ.	1.0	7.8	+ 0.1		9.0 -	- 1.6		9.0 -			+ 2.7	. so	3.4	3.0				0.3		+ 2.44
	1 heure	0 +		12.3	11.0	7.0	8.0	7.3	5.3	6.6	0.0	5.6	8.8	1.4	2.6	+ 1.8		8.0 +		1.s	9°6	f.0	+ 1 ×	0.0	+ 5.00	7.5	?} ∞	+ 1.9			4.0 -		+ 4.00
	7 heures	+ 6.1		7.0	. cs	0.9	3.4	4.8	4.4	3.2	7. 7	3.0	0.4	1.2	1.6		8.0 -	- 1.0		1.7	- 3.0	က	4	†°0 +	3.0	©? co	© ?	+ 2.0	C	~	1.3		+ 1.75
Jour	du mois		જ	8	-#	10	9	1-	20	6	10	11	12	13	Ť1	15	16	17	18	19	30	21 31	33	23	- 77	25	26	27	8	06	30	-	Mois

### MOYENNES DU GRAND SAINT-BERNARD. — SEPTEMBRE 1913

Correction pour réduire la pression atmosphérique du Grand Saint-Bornard à la pesanteur normale : — 0<sup>mm</sup>.22. — Cette correction n'est pas appliquée dans les tableaux.

Press	ion atm	osphériq	пе: 500	mm   -	Fraction	de sat	uratio	n en $^{\rm o}/_{\rm o}$
	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne
1 <sup>re</sup> décade	69.64	69.60	69.66	69.63	83	76	86	82
2° »	62.85	63.40	63.67	63.31	90	84	93	89
3° »	67.78	67.85	68.23	67.95	77	82	86	82
Mois	66.76	66.95	67.19	$66\cdot 97$	83	81	88	84

		Temj	Température.		Moyenne.	
	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	7 + 1 + 9	7+1+2 < 9	
	0	0	v	8	4	
1re décade	- <del> -</del> 5.29	+ 7.61	+ 5.86	+ 6.25	+ 6.15	
2e »	-0.05	2.06	0.63	0.88	0.82	
3e »	0.00	2.34	0.82	4.05	4.00	
Mois	+ 1.75	- 4.00	2.11	+ 2 73	2.66	

Dans ce mois l'air a été calme 89 fois sur 1000

Le rapport des vents 
$$\frac{\text{NE}}{\text{SW}} = \frac{45}{68} = 0.66$$

### Pluie et neige dans le Val d'Entremont.

Station	Martigny-Ville	Orsières	Bourg-St-Pierre	St-Bernard
Eau en millimètres Neige en centimètres			76-8	499.3 58

### NOTE

SUR LA

# VITESSE DE LA LUMIÈRE

ET LE

## PRINCIPE DE CARNOT

PAR

### Edonard GUILLAUME

Walther Ritz a essayé d'établir une Electrodynamique en prenant pour base le postulat fondamental de la théorie de l'émission de la lumière, postulat qui satisfait au principe de relativité:

« La vitesse de la lumière dépend de la vitesse que possédait la source au moment de l'émission. Les particules lumineuses expulsées en tous sens à l'instant t par un point lumineux P, se meuvent avec une vitesse constante et remplissent constamment une couche sphérique dont le centre reste animé de la vitesse de translation v qu'avait P à l'instant t de l'émission, et cela, quel que soit le mouvement ultérieur de P. »  $^1$ 

La théorie de Ritz conduit à des relations entre électrons, qui, en première approximation, diffèrent peu de celles de Lorentz-Einstein, bien que les notions habituelles de temps et d'espace soient conservées. Malgré ces avantages, les physiciens donnent la préférence à la théorie de Lorentz-Einstein,

<sup>1</sup> W. Ritz, Recherches critiques sur l'Electrodynamique générale, Ann. de Chim. et de Phys., 8° série, t. XIII, p. 145; Arch. des Sc. phys. et nat., 4° période, t. XXVI, 1908, p. 209, et Oeuvres, p. 317, Paris, 1911.

sans que, jusqu'à présent, ont ait donné un argument vraiment décisif contre la théorie de Ritz.

Dans la présente note, je me propose de montrer qu'il est possible en s'appuyant sur le postulat ci-dessus et sur la notion habituelle de pouvoir émissif, de mettre en défaut le principe de Carnot, même en attribuant une certaine inertie aux particules lumineuses projetées.

Considérons à cet effet un disque lumineux de surface S et animé, dans une direction perpendiculaire à son plan, d'un mouvement de va-et-vient de centre O et de vitesse  $v=v_0$  sin  $\omega t$ .

L'élongation du disque sera  $x=-\frac{v_0}{\omega}\cos \omega t$ . Observons l'intensité spécifique J en un point M situé sur le prolongement du segment parcouru par le centre du disque, à une distance  $\Delta$  de O très grande par rapport à ce segment. Appelons E le pouvoir émissif du disque par unité de surface et d'angle solide. Pour plus de généralité, on peut le supposer fonction de la vitesse. de l'accélération et du temps.

La lumière émise à l'instant t arrivera en M à l'instant :

$$(1) t' = t + \frac{\Delta - x}{c + v_0 \sin \omega t}$$

où c désigne la vitesse de la lumière par rapport au disque.

Du temps t au temps t+dt, la quantité de lumière émise dans la direction OM sera  $\frac{1}{(\Delta-x)^2}$ . ESdt. Elle parviendra en M entre les instants t' et t'+dt'.

L'intensité spécifique observée en M sera donc:

$$J = \frac{\mathrm{ES}}{(\varDelta - x)^2} \left| \frac{dt}{dt'} \right|$$

$$= \frac{\mathrm{ES}}{(\varDelta - x)^2} \left| \frac{1}{1 - \frac{v_0 \sin \omega t}{c + v_0 \sin \omega t} - \frac{\varDelta - x}{(c + v_0 \sin \omega t)^2} \omega v_0 \cos \omega t} \right|$$

Les relations (1) et (2) donnent J en fonction de t' à l'aide de t comme paramètre.

Considérons les époques successives:

$$t' = \frac{2k\pi}{\omega} + \frac{J + \frac{v_0}{\omega}}{c}$$

obtenues en posant  $\omega t = 2k\pi$ , où k prend des valeurs entières successives. Si nous supposons M à la distance

$$\Delta_0 = \frac{c^2 - v_0^2}{v_0 \omega}$$

du point O, nous voyons que le terme  $\frac{dt}{dt'}$  deviendra périodiquement infini. D'autre part, E reste fini et différent de zéro. Ainsi, à une distance finie  $\Delta_{\rm o}$ , l'intensité du rayonnement prendra périodiquement des valeurs aussi grandes qu'on veut, quelles que soient les valeurs de  $v_{\rm o}$  et  $\omega$ .

La relation concomittante qu'exigerait le Principe de Carnot entre l'énergie, finie, nécessaire pour l'entretien du mouvement et du rayonnement du disque pendant un temps fini, et la température obtenue, périodiquement infinie, ne peut donc exister.

Si M était près du disque, l'établissement de la formule pour J exigerait une intégration. On verrait alors que la densité de l'énergie peut être infinie sur des espaces finis et pendant des temps finis.

Un corps placé en M dans une enveloppe réfléchissante et alternativement soumis et soustrait, par une ouverture de l'enveloppe, au rayonnement du disque, pourrait prendre une température indéfiniment croissante, sans qu'il y ait jamais compensation entre l'énergie dépensée et la température obtenue.

Notre conclusion ne peut surprendre si l'on pense que le travail effectué agit sur le phénomène même de l'émission, mais ne peut avoir aucune relation avec la *distribution* ultérieure des particules en couches plus ou moins denses dans l'espace, puisque, par hypothèse, les particules ne réagissent pas les unes sur les autres.

Ritz avait entrevu ces difficultés qui proviennent du facteur purement cinématique  $\frac{dt}{dt}$ . Mais Ritz ne considérait pas dans sa théorie de sources lumineuses caractérisées par un pouvoir émissif; il n'a envisagé que des relations entre électrons. Il pensait alors que ces difficultés disparaîtraient si l'on attribuait à l'électron une étendue finie.

En fait, elles sont restées non résolues, et l'on ne voit pas

la possibilité de les écarter sans transformer le postulat même mis à la base de la théorie.

Remarquons enfin que ces conclusions resteraient valables en admettant plus généralement que la vitesse de la lumière est une fonction quelconque de la vitesse de la source au moment de l'émission :

$$c = f(v) = c_0 + \alpha v + \beta v^2 + \dots$$

Cette extension a son importance en Astrophysique. 1

<sup>1</sup> D. F. Comstock. Astrophys. Journ., 1910; E. Freundlich, Zur Frage der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit, Phys. Zeitschr., 14, p. 835, 1913.

### DE LA

# PYROÉLECTRICITE

ET DE LA

# PIÉZOÉLECTRICITÉ

PAR

### Edouard RIECKE

(Suite et fin 1)

II. Molécules avec un système tétraédrique de pôles. — Considérons d'abord un système moléculaire appartenant au système rhombique. Les points milieux des molécules forment un réseau composé de parallélipipèdes rectangles; les arêtes sont parallèles aux axes du système de coordonnées. Tous les termes affectés de puissances impaires des coordonnées disparaissent dans les sommes moléculaires.

Première position principale du système tétraédrique de pôles. Si l'on tient compte des conditions de symétrie, on a les expressions suivantes :

$$\begin{split} \mathcal{Z} &= \varDelta \sum \left( 6 \, \frac{y_1{}^2 \, + \, z_1{}^2}{r_1{}^7} \, - \, 7 \, \frac{x_1{}^4 \, + \, z_1{}^4}{r_1{}^9} \, - \, 126 \, \frac{x_1{}^2 y_1{}^2 z_1{}^2}{r_1{}^{11}} \right) \, .a_{23} \\ (74) \quad \mathcal{H} &= \varDelta \sum \left( 6 \, \frac{z_1{}^2 \, + \, x_1{}^2}{r_1{}^7} \, - \, 7 \, \frac{z_1{}^4 \, + \, x_1{}^4}{r_1{}^9} \, - \, 126 \, \frac{x_1{}^2 y_1{}^2 z_1{}^2}{r_1{}^{11}} \right) \, .a_{31} \\ \mathcal{Z} &= \varDelta \sum \left( 6 \, \frac{x_1{}^2 \, + \, y_1{}^2}{r_1{}^7} \, - \, 7 \, \frac{x_1{}^4 \, + \, y_1{}^4}{r_1{}^9} \, - \, 126 \, \frac{x_1{}^2 y_1{}^2 z_1{}^2}{r_1{}^{11}} \right) \, .a_{12} \, . \\ \mathcal{Z}' &= - \mathcal{A} \cdot \sum \left( 6 \, \frac{y_1{}^2 \, - \, z_1{}^2}{r_1{}^7} \, - \, 7 \, \frac{y_1{}^4 \, - \, z_1{}^4}{r_1{}^9} \right) \, .\, h \quad , \\ \mathcal{Z}' &= - \mathcal{A} \cdot \sum \left( 6 \, \frac{z_1{}^2 \, - \, x_1{}^2}{r_1{}^7} \, - \, 7 \, \frac{z_1{}^4 \, - \, x_1{}^4}{r_1{}^9} \right) \, .\, h \quad . \end{split}$$

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Voir Archives, octobre 1913, t. XXXVI, p. 305.

### 406 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

Dans le système quadratique les axes x et y sont équivalents l'un à l'autre; les coefficients de  $a_{23}$  et  $a_{31}$  comme ceux de l et -m sont égaux les uns aux autres. Z' disparaît. Dans le système régulier, les coefficients de  $a_{23}$ ,  $a_{31}$  et  $a_{12}$  sont égaux. Les composantes  $\Xi'$ , H', Z' disparaissent déjà, et les rotations l, m et n sont égales à 0.

Seconde position principale du système tétraédrique de pôles. Si l'on tient compte des conditions de symétrie, on a les expressions suivantes :

$$\mathcal{E} = \mathcal{A} \cdot \sum \left\{ -\frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^{7}} + \frac{7}{2} \frac{(7x_1^2 - y_1^2)z_1^2}{r_1^{9}} + \frac{7}{2} \frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^{9}} \left(1 - 18 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right) \right\} . a_{31} , \\
H = \mathcal{A} \cdot \sum \left\{ -\frac{y_1^2 + z_1^2}{r_1^{7}} - \frac{7}{2} \frac{(7y_1^2 - x_1^2)z_1^2}{r_1^{9}} - \frac{7}{2} \frac{y_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^{9}} \left(1 - 18 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right) \right\} . a_{23} , \\
(75) \quad \mathbf{Z} = \mathcal{A} \cdot \sum \left\{ -\frac{x_1^2}{r_1^{7}} - \left(1 - 7 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) + \frac{7(x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^{9}} \left(1 - 9 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right) \right\} . a_{11} \right\} \\
+ \mathcal{A} \cdot \sum \left\{ -\frac{y_1^2}{r_1^{7}} - \left(1 - 7 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) - \frac{7}{2} \frac{y_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^{9}} \left(1 - 9 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right) \right\} . a_{22} \\
+ 21\mathcal{A} \cdot \sum \left\{ -\frac{x_1^2 - y_1^2}{r_1^{9}} \left(1 - 3 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right) z_1^2 . a_{33} \right\} . \\
\mathcal{E}' = \mathcal{A} \cdot \sum \left\{ -\frac{2r_1^2 - y_1^2 - z_1^2}{r_1^{7}} - \frac{7}{2} \frac{(x_1^2 + y_1^2)z_1^2}{r_1^{9}} + \frac{7}{2} \frac{y_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^{9}} \right\} . m , \\
(75') \quad \mathbf{H}' = \mathcal{A} \cdot \sum \left\{ -\frac{2y_1^2 - x_1^2 - z_1^2}{r_1^{7}} - \frac{7}{2} \frac{(x_1^2 + y_1^2)z_1^2}{r_1^{9}} + \frac{7}{2} \frac{y_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^{9}} \right\} . l , ,$$

Dans le système quadratique les coefficients de  $a_{31}$  et  $a_{23}$ , comme ceux de  $a_{11}$  et  $a_{22}$  sont égaux et de sens contraire ; les coefficients de m et l sont identiques.

III. Molécules avec un système ditétragonal de pôles. — L'axe des z est pour le système ditétragonal un axe de symétrie quadruple. Mais lorsque les trois plans de coordonnées sont des plans de symétrie du réseau formé par les points milieux des molécules, et qu'en outre les directions x et y sont de même sens, on aura en tenant compte des conditions de symétrie:

(76) 
$$\begin{split} \mathcal{Z} &= \Theta \cdot \sum \frac{x_1^4 - 3x_1^2 y_1^2}{r_1^{11}} \left( 1 - 11 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) . a_{23} ,\\ H &= -\Theta \sum \frac{x_1^4 - 3x_1^2 y_1^2}{r_1^{11}} \left( 1 - 11 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) . a_{31} ,\\ Z &= 0 . \end{split}$$

$$\mathcal{Z}' = -\Theta \cdot \sum \frac{x_1^4 - 3x_1^2 y_1^2}{r_1^{11}} \left( 1 - 11 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) \cdot l \quad ,$$

$$(76') \qquad \mathbf{H}' = -\Theta \cdot \sum \frac{x_1^4 - 3x_1^2 y_1^2}{r_1^{11}} \left( 1 - 11 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) \cdot m \quad ,$$

$$Z' = -2\Theta \cdot \sum \frac{x_1^4 - 3x_1^2 y_1^2}{r_1^{11}} \left( 1 - 11 \frac{z_1^2}{r_1^2} \right) \cdot n \quad .$$

IV. Molécules avec système trigonal de pôles. — Il résulte des conditions du système trigonal de pôles qu'il ne peut exister dans ses deux positions principales que pour des cristaux du système hexagonal, et seulement pour des groupes qui possèdent un axe de symétrie triple coı̈ncidant avec l'axe des z. Pour le réseau formé par les points milieux des molécules, les plans des coordonnées sont des plans de symétrie, et les produits contenant des puissances impaires de  $x_2$   $y_2$   $z_2$  disparaissent.

Première position principale du système trigonal de pôles. En tenant compte des conditions de symétrie, on a les formules suivantes:

(77) 
$$E = E \cdot \sum \left\{ -6 \frac{x_1^2}{r_1^7} + 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} - 63 \frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} \right\} \cdot (a_{11} - a_{22}) ,$$

$$H = 2E \sum \left\{ 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} + 63 \frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} \right\} \cdot a_{12} .$$

### 408 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

Deuxième position principale du système trigonal de pôles. On a pour ce cas les formules suivantes :

$$\mathcal{E} = 2E \cdot \sum \left\{ 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} + 63 \frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} \right\} \cdot (a_{12},$$

$$H = E \sum \left\{ 6 \frac{x_1^2}{r_1^7} - 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} + 63 \frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} \right\} \cdot (a_{11} - a_{22}).$$

V. Molécules avec système dihexagonal de pôles. — Pour le système dihexagonal de pôles, l'axe des z est un axe de symétrie sextuple; le cas ne peut donc se présenter que pour des cristaux du système hexagonal. En tenant compte des conditions de symétrie on aura:

$$\mathcal{Z} = -24 \text{H.} \sum \frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4}{r_1^{15}} \left(1 - 15 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) a_{23} ,$$

$$(79) \qquad \text{H} = +24 \text{H.} \sum \frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4}{r_1^{15}} \left(1 - 15 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) a_{31} ,$$

$$Z = 0 .$$

$$\mathcal{Z}' = 24 \text{H.} \sum \frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4}{r_1^{15}} \left(1 - 15 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) . l ,$$

$$(79') \qquad \text{H}' = 24 \text{H.} \sum \frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4}{r_1^{15}} \left(1 - 15 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) . m ,$$

$$Z' = -48 \text{H.} \sum \frac{x_1^4 y_1^2 - x_1^2 y_1^4}{r_1^{15}} \left(1 - 15 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) . n .$$

Relations entre les rotations l, m, n et les constantes  $\mathbf{a}_{ik}$  de la déformation. Dans le système triclinique nous avons à introduire les rotations l, m, n comme fonctions linéaires de toutes les constantes de déformation.

Dans le système monoclinique nous aurons — en admettant que le plan de symétrie soit perpendiculaire à l'axe des z — les relations suivantes :

(80) 
$$l = \lambda_1 a_{31} + \lambda_2 a_{32} , \quad m = \mu_1 a_{31} + \mu_3 a_{32} ,$$

$$n = \nu_1 a_{11} + \nu_2 a_{22} + \nu_3 a_{33} + \nu_4 a_{12} .$$

Dans le système rhombique on aura :

(81) 
$$l = \lambda . a_{23}, m = \mu a_{31}, n = \nu . a_{12}.$$

Dans les systèmes quadratique et hexagonal:

(81') 
$$l = \kappa a_{23} , \quad m = - \kappa . a_{31} , \quad n = 0 .$$

Et dans le système régulier :

$$(82)^{-1} l = m = n = 0.$$

Relations entre les coefficients a et les grandeurs ordinaires de déformation de la théorie de l'élasticité. On a les équations suivantes :

$$x_{x} = \frac{\partial u}{\partial x} = a_{11} , \quad y_{y} = \frac{\partial v}{\partial y} = a_{22} , \quad z_{z} = \frac{\partial w}{\partial z} = a_{33} ,$$

$$(83) \qquad y_{z} = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} = 2a_{23} , \quad z_{x} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = 2a_{31} ,$$

$$x_{y} = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = 2a_{12} .$$

### 12. Les moments piézoélectriques

Les composantes de la force totale qui est exercée par déformation sur le milieu d'une molécule sont données par :

$$\mathcal{Z} + \mathcal{Z}'$$
,  $H + H'$ ,  $Z + Z'$ .

Soit  $\varkappa_1$ ,  $\varkappa_2$ ,  $\varkappa_3$  les constantes d'électrification du cristal dans la direction des trois axes des coordonnées. Les composantes du moment piézoélectrique rapportées à l'unité de volume sont alors données par :

(84) 
$$p_1 = \kappa_1 \Xi + \Xi', \quad p_2 = \kappa_2 H + H', \quad p_3 = \kappa_3 Z + Z'.$$

Si l'axe des z est un axe principal spécial du cristal on aura :

$$\kappa_1 = \kappa_2$$
.

Si les trois axes des coordonnées sont équivalents entre eux on aura:

$$\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa_3$$
.

Pour le système triclinique et le système monoclinique, comme pour les deux groupes du système rhombique, il suffit qu'un des systèmes simples des pôles soit relié à la molécule de cristal. Pour le système quadratique et le système hexagonal, il se présentera bien des cas où les conditions de symétrie ne pourront être satisfaites que si les molécules du cristal sont reliées à la fois à plusieurs de nos systèmes simples de pôles. Il est donc utile d'introduire pour ceux-ci une notation ad hoc. Nous choisissons pour cela les constantes caractéristiques qui se trouvent dans le potentiel et nous désignons par :

 $\Gamma$  le système de pôles monoaxe, avec l'axe parallèle à l'axe des z.

△II » » la seconde » »

Θ » ditétragonal.

EI » trigonal dans la première position principale.

EII » » » la seconde » »

H » dihexagonal.

I. Système triclinique. — 1. Groupe hémiédrique. Système de pôles  $\Gamma$ . Les formules 70 et 70' combinées aux équations qui satisfont à l et m donnent des résultats qui concordent absolument avec les lois de la théorie des phénomènes. Les valeurs des moments piézoélectriques sont donc exprimées par des produits des constantes d'électrification, du moment  $\Gamma$  et des sommes moléculaires contenues dans les équations 70 et 70'.

II. Système monoclinique. — 2. Groupe hémimorphe. Système de pôles Γ. Les équations à employer sont les équations 71 et 71′. On a pour les constantes piézoélectriques les valeurs suivantes:

$$2\varepsilon_{15} = \varkappa_{1} \ T \sum 3 \left( \frac{x_{1}^{2} + z_{1}^{2}}{r_{1}^{5}} - 10 \frac{x_{1}^{2} z_{1}^{2}}{r_{1}^{7}} \right) - 3\lambda_{1} \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}} - \frac{\mu_{1}}{r_{1}^{3}} \left( 1 - 3 \frac{x_{1}^{2}}{r_{1}^{2}} \right)$$

$$2\varepsilon_{14} = \varkappa_{1} \ T \sum 3 \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}} \left( 1 - 10 \frac{z_{1}^{2}}{r_{1}^{2}} \right) - 3\lambda_{2} \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}} - \frac{\mu_{2}}{r_{1}^{3}} \left( 1 - 3 \frac{x_{1}^{2}}{r_{1}^{2}} \right)$$

$$2\varepsilon_{24} = \varkappa_{2} \ T \sum 3 \left( \frac{y_{1}^{2} + z_{1}^{2}}{r_{1}^{5}} - 10 \frac{y_{1}^{2} z_{1}^{2}}{r_{1}^{5}} \right) + 3\mu_{2} \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}} + \frac{\lambda_{2}}{r_{1}^{3}} \left( 1 - 3 \frac{y_{1}^{2}}{r_{1}^{2}} \right)$$

$$2\varepsilon_{25} = \varkappa_{2} \ T \sum 3 \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}} \left( 1 - 10 \frac{z_{1}^{2}}{r_{1}^{2}} \right) + 3\mu_{1} \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}} + \frac{\lambda_{1}}{r_{1}^{3}} \left( 1 - 3 \frac{y_{1}^{2}}{r_{1}^{2}} \right)$$

$$\varepsilon_{31} = \varkappa_{3} 3 \ T \sum \frac{x_{1}^{2}}{r_{1}^{5}} \left( 1 - 5 \frac{z_{1}^{2}}{r_{1}^{2}} \right), \quad \varepsilon_{32} = \varkappa_{3} 3 \ T \sum \frac{y_{1}^{2}}{r_{1}^{5}} \left( 1 - 5 \frac{z_{1}^{2}}{r_{1}^{2}} \right)$$

$$\varepsilon_{33} = \varkappa_{3} 3 \ T \sum \frac{z_{1}^{2}}{r_{1}^{5}} \left( 3 - 5 \frac{z_{1}^{2}}{r_{1}^{2}} \right), \quad 2\varepsilon_{36} = \varkappa_{3} 6 \ T \sum \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}} \left( 1 - 5 \frac{z_{1}^{2}}{r_{1}^{2}} \right)$$

3. Groupe hémiédrique. Système de pôles A.

$$\varepsilon_{11} = 3 \varkappa_{1} A. \sum \frac{x_{1}^{2}}{r_{1}^{5}} \left(3 - 5 \frac{x_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right) + \nu_{1} \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}},$$

$$\varepsilon_{12} = 3 \varkappa_{1} A. \sum \frac{y_{1}^{2}}{r_{15}} \left(1 - 5 \frac{x_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right) + \nu_{2} \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}},$$

$$\varepsilon_{13} = 3 \varkappa_{1} A. \sum \frac{z_{1}^{2}}{r_{1}^{5}} \left(1 - 5 \frac{x_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right) + \nu_{3} \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}}.$$

$$2\varepsilon_{16} = 3 \varkappa_{1} A. \sum 2 \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}} \left(2 - 5 \frac{x_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right) + \nu_{4} \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}}.$$

$$\varepsilon_{21} = \varkappa_{2} A. \sum 3 \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}} \left(1 - 5 \frac{x_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right) - \frac{\nu_{1}}{r_{1}^{3}} \left(1 - 3 \frac{y_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right)$$

$$\varepsilon_{22} = \varkappa_{2} A. \sum 3 \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}} \left(1 - 5 \frac{y_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right) - \frac{\nu_{2}}{r_{1}^{3}} \left(1 - 3 \frac{y_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right)$$

$$\varepsilon_{23} = - \varkappa_{2} A. \sum 15 \frac{x_{1} y_{1} z_{1}^{2}}{r_{1}^{7}} + \frac{\nu_{2}}{r_{1}^{3}} \left(1 - 3 \frac{y_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right)$$

$$2\varepsilon_{26} = \varkappa_{2} A. \sum 3 \left(\frac{r_{1}^{2} + y_{1}^{2}}{r_{1}^{5}} - 10 \frac{x_{1}^{2} y_{1}^{2}}{r_{1}^{7}}\right) - \frac{\nu_{2}}{r_{1}^{3}} \left(1 - 3 \frac{y_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right)$$

$$2\varepsilon_{34} = \varkappa_{3} A. \sum 3 \frac{x_{1} y_{1}}{r_{1}^{5}} \left(1 - 10 \frac{\tau_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right) + \frac{\mu_{2}}{r_{1}^{3}} \left(1 - 3 \frac{\tau_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right)$$

$$2\varepsilon_{35} = \varkappa_{3} A. \sum 3 \left(\frac{x_{1}^{2} + z_{1}^{2}}{r_{1}^{5}} - 10 \frac{x_{1}^{2} z_{1}^{2}}{r_{1}^{7}}\right) + \frac{\mu_{1}}{r_{1}^{3}} \left(1 - 3 \frac{\tau_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right).$$

III. Système rhombique. — 4. Groupe hémimorphe. Système de pôles  $\Gamma$ . Nous relions les molécules du cristal à un système monoaxe de pôles, dont l'axe est parallèle à l'axe des z, qui devient par là un axe polaire à symétrie double. Les composantes de la force électrique sont déterminées par les équations 73 et 73′, et les rotations l, m, n par les équations 81. Les constantes piézoélectriques deviennent :

$$2\varepsilon_{15} = \varkappa_{1}\Gamma \sum 3\left(\frac{x_{1}^{2} + z_{1}^{2}}{r_{1}^{5}} - 10\frac{x_{1}^{2}z_{1}^{2}}{r_{1}^{7}}\right) - \frac{\mu}{r_{1}^{3}}\left(1 - 3\frac{x_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right)$$

$$2\varepsilon_{24} = \varkappa_{2}\Gamma \sum 3\left(\frac{y_{1}^{2} + z_{1}^{2}}{r_{1}^{5}} - 10\frac{y_{1}^{2}z_{1}^{2}}{r_{1}^{7}}\right) + \frac{\lambda}{r_{1}^{3}}\left(1 - 3\frac{r_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right)$$

$$2\varepsilon_{31} = 3\varkappa_{3}\Gamma \sum \frac{x_{1}^{2}}{r_{1}^{5}}\left(1 - 5\frac{z_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right), \quad 2\varepsilon_{32} = 3\varkappa_{3}\Gamma \sum \frac{y_{1}^{2}}{r_{1}^{5}}\left(1 - 5\frac{z_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right),$$

$$\varepsilon_{33} = 3\varkappa_{3}\Gamma \sum \frac{z_{1}^{2}}{r_{1}^{5}}\left(3 - 5\frac{z_{1}^{2}}{r_{1}^{2}}\right).$$

5. Groupe hémiédrique. Système de pôles  $\Delta_1$ . Les molécules du cristal sont entourées de systèmes tétraédriques de pôles dans la première position principale. L'inconvénient d'une symétrie des systèmes de pôles plus élevée que la symétrie du cristal est sans importance, car il est facile de démontrer que le potentiel du système de pôles tétraédriques reste sans changement dans la position principale, même si dans la construction on remplace le cube par un parallélipipède rectangle oblong. On aura alors :

$$2\varepsilon_{14} = \varkappa_{1} \Delta. \sum \begin{cases} 6 \frac{y_{1}^{2} + z_{1}^{2}}{r_{1}^{7}} - 7 \frac{y_{1}^{4} + z_{1}^{4}}{r_{1}^{9}} - 126 \frac{x_{1}^{2} y_{1}^{2} z_{1}^{2}}{r_{1}^{11}} \\ - 6\lambda \frac{y_{1}^{2} - z_{1}^{2}}{r_{1}^{7}} + 7\lambda \frac{y_{1}^{4} - z_{1}^{4}}{r_{1}^{9}} \end{cases}$$

$$(88) 2\varepsilon_{25} = \varkappa_{2} \Delta \sum \begin{cases} 6 \frac{z_{1}^{2} + x_{1}^{2}}{r_{1}^{7}} - 7 \frac{z_{1}^{4} + x_{1}^{4}}{r_{1}^{9}} - 126 \frac{x_{1}^{2} y_{1}^{2} z_{1}^{2}}{r_{1}^{11}} \\ - 6\mu \frac{z_{1}^{2} - x_{1}^{2}}{r_{1}^{7}} + 7\mu \frac{z_{1}^{4} - x_{1}^{4}}{r_{1}^{9}} \end{cases}$$

$$2\varepsilon_{26} = \varkappa_{3} \Delta \sum \begin{cases} 6 \frac{x_{1}^{2} + y_{1}^{2}}{r_{1}^{7}} - 7 \frac{x_{1}^{4} + y_{1}^{4}}{r_{1}^{9}} - 126 \frac{x_{1}^{2} y_{1}^{2} z_{1}^{2}}{r_{1}^{11}} \\ - 6\nu \frac{x_{1}^{2} - y_{1}^{2}}{r_{1}^{7}} + 7\nu \frac{x_{1}^{4} - y_{1}^{4}}{r_{1}^{9}} \end{cases}$$

IV. Système quadratique. — 6. Groupe hémimorphe-hémié-drique. Système de pôles  $\Gamma$ . Les composantes de la force électrique sont données par les équations 73 et 73' en supposant l'équivalence de x et y, les rotations sont données par les équations 81'. Nous obtenons :

$$(89) \begin{array}{rcl} 2\varepsilon_{15} &=& \varkappa_1 \varGamma \; \sum \; 3 \; \left( \frac{{x_1}^2 \; + \; z_1^2}{{r_1}^5} - 10 \, \frac{{x_1}^2 z_1^2}{{r_1}^7} \right) + \frac{\varkappa}{r_1}^3 \left( 1 \; - \; 3 \, \frac{{x_1}^2}{{r_1}^2} \right) = \; 2\varepsilon_{24} \;\;, \\ \varepsilon_{31} &=& \; 3\varkappa_3 \varGamma \; \sum \frac{{x_1}^2}{{r_1}^5} \left( 1 \; - \; 5 \; \frac{{z_1}^2}{{r_1}^5} \right) \;, \quad \varepsilon_{33} \; - \; 3\varkappa_3 \varGamma \; \sum \frac{{z_1}^2}{{r_1}^5} \left( 3 \; - \; 5 \; \frac{{z_1}^2}{{r_1}^2} \right) \;. \end{array}$$

7. Groupe trapézoëdrique-hémiédrique. Système de pôles  $\Theta$ . Les composantes de la force sont données par les équations 76 et 76'. Nous obtenons :

$$(90) 2\varepsilon'_{14} = \kappa_1 \Theta \sum_{i} \frac{x_1^4 - 3r_1^2 y_1^2}{r_1^{11}} \left(1 - 11 \frac{z_1^2}{r_1^2}\right) (1 - \kappa) = -2\varepsilon'_{25}.$$

8. Groupe hémimorphe-tetartoédrique. Système de pôles Γ et Θ. On obtient les constantes piézoélectriques en combinant les valeurs obtenues pour les groupes 6 et 7. Nous obtenons :

$$p_1 = \varepsilon_{15}z_x + \varepsilon'_{14}y_z , \quad p_2 = \varepsilon_{15}y_z - \varepsilon'_{14}z_x ,$$

$$p_3 = \varepsilon_{31}(x_x + y_y) + \varepsilon_{33}z_z .$$

9. Groupe sphénoïdique-hémiédrique. Système de pôles  $\Delta I$ . Les composantes de la force sont données par les équations 74 et 74′. Nous obtenons :

$$2\varepsilon_{14} = u_1 \Delta \sum_{i=1}^{\infty} 6 \frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^{7}} - 7 \frac{x_1^4 + z_1^4}{r_1^9} - 126 \frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}} - \kappa \left( 6 \frac{x_1^2 - z_1^2}{r_1^7} - 7 \frac{x_1^4 - z_1^4}{r_1^9} \right) = 2\varepsilon_{25},$$

$$2\varepsilon_{36} = 2u_3 \Delta \sum_{i=1}^{\infty} 6 \frac{x_1^2}{r_1^{7}} - 7 \frac{x_1^4}{r_1^9} - 63 \frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^{11}}.$$

10. Groupe sphénoïdique-tétartoédrique Système de pôles  $\Delta I$  et  $\Delta II$ . Pour la seconde position principale tétraédrique de pôles  $\Delta II$ , les composantes de la force sont données par les équations 75 et 75′, en tenant compte de l'égalité des x et des y. Nous posons :

$$2\varepsilon'_{15} = \varkappa_1 \Delta \sum_{i=1}^{\infty} -\frac{x_1^2 + z_1^2}{r_1^{7}} + 21 \frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^{9}} + \varkappa \left(\frac{x_1^2 - z_1^2}{r_1^{7}} + 7 \frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^{9}}\right) + \frac{7}{2} \frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^{9}} \left(1 - \varkappa - 18 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right),$$

$$\varepsilon'_{31} = \varkappa_3 \Delta \sum_{i=1}^{\infty} -\frac{x_1^2}{r_1^{7}} \left(1 - 7 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right) + \frac{7}{2} \frac{x_1^4 - x_1^2 y_1^2}{r_1^{9}} \left(1 - 9 \frac{z_1^2}{r_1^{2}}\right).$$

Nous obtenons du moment électrique dû au système de pôles  $\Delta II$  les expressions :

(94) 
$$\mu_1(\Xi + \Xi') = \varepsilon'_{15}\bar{z}_x, \quad \mu_1(H + H') = -\varepsilon'_{15}y_z, \\
\mu_3(Z + Z') = \varepsilon'_{31}(x_x - y_y).$$

En combinant ces moments avec ceux du groupe 9 on obtient les équations :

$$(95) p_1 = \varepsilon_{14}y_z + \varepsilon'_{15}z_x, p_2 = \varepsilon_{14}z_x - \varepsilon'_{15}y_z, p_3 = \varepsilon'_{31}(x_x - y_y) + \varepsilon_{36}x_y.$$

V. Système hexagonal. — 11. Groupe hémiédrique. Système de pôles  $\Gamma$ . Les équations sont les mêmes que pour le groupe 6.

### 414 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

12. Groupe hémiédrique trapézoédrique. Système de pôles H. Les composantes de la force électrique sont données par les équations 79 et 79'. Nous obtenons :

$$(96) \ \ \varepsilon_{14} = - \ \varkappa_1 12 {\rm H} \ , \ \sum \frac{x_1{}^4y_1{}^2 - x_1{}^2y_1{}^4}{r_1{}^{15}} \Big( 1 \ - \frac{z_1{}^2}{r_1{}^2} \Big) (1 \ - \ \varkappa) = - \ \varepsilon_{25} \ . \label{eq:epsilon}$$

13. Premier groupe hémimorphe tétartoédrique. Systèmes de pôles  $\Gamma$  et H. En combinant les formules des plans 11 et 22 l'on obtient :

(97) 
$$p_1 = \varepsilon_{15} z_x + \varepsilon_{14} y_z , \quad p_2 = \varepsilon_{15} y_z - \varepsilon_{14} z_x ,$$

$$p_3 = \varepsilon_{31} (x_x + y_y) + \varepsilon_{33} z_z .$$

14. Groupe sphénoïdique hémiédrique. Système de pôles E1. Les composantes de la force électrique sont données par les équations 77. Nous obtenons :

(98) 
$$\varepsilon_{11} = \kappa_1 E \sum_{i=1}^{\infty} -6 \frac{x_1^2}{r_1^2} + 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} - 63 \frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}} = -\varepsilon_{12} = -\varepsilon_{26}$$
.

15. Groupe sphénoïdique tétartoédrique. Systèmes de pôles EI et EII. On obtient comme suit les moments électriques correspondant au système de pôle EII. Nous posons :

(99) 
$$-\varepsilon_{22} = \kappa_1 E$$
,  $\sum_{i} 6 \frac{x_1^2}{r_1^2} - 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} + 63 \frac{x_1^6 - 3_1 x^4 y_1^2}{r_1^{11}}$ .

Les moments dûs au système de pôle EII sont alors donnés par les équations :

(100) 
$$\kappa_1 \mathcal{Z} = - \varepsilon_{22} x_y , \quad \kappa_1 \mathcal{H} = - \varepsilon_{22} (x_x - y_y) .$$

Si nous combinons ces formules avec celles qui satisfont au groupe 14, nous aurons les équations :

(101) 
$$p_1 = \boldsymbol{\varepsilon}_{11}(x_x - y_y) - \boldsymbol{\varepsilon}_{22}r_y , \\ p_2 = -\boldsymbol{\varepsilon}_{11}r_y - \boldsymbol{\varepsilon}_{22}(x_x - y_y) .$$

16. Second groupe hémimorphe-tétartoédrique. Systèmes de pôles Γ et EII. Si nous combinons les formules du 11<sup>me</sup> groupe avec celles que nous venons d'obtenir pour EII nous aurons :

$$(102) p_1 = \varepsilon_{15}z_x - \varepsilon_{22}x_y , p_2 = \varepsilon_{15}y_z - \varepsilon_{22}(x_x - y_y) , p_3 = \varepsilon_{31}(x_x + y_y) + \varepsilon_{33}z_z .$$

17. Groupe trapézoédrique-tétartoédrique. Systèmes de pôles EI et H. En combinant les formules des groupes 12 et 14 on obtient :

(103) 
$$p_1 = \varepsilon_{11}(x_x - y_y) + \varepsilon_{14}y_z, \quad p_2 = -\varepsilon_{11}x_y - \varepsilon_{14}z_x.$$
$$p_3 = 0.$$

18. Groupe octaédrique. Systèmes de pôles  $\Gamma$ , EI, EII et H Nous obtenons les formules correspondant à ce groupe en additionnant celles que nous avons trouvées pour les groupes 13 et 15, nous aurons :

(104) 
$$\begin{aligned} p_1 &= \varepsilon_{15} z_x + \varepsilon_{11} (x_x - y_y) - \varepsilon_{22} x_y + \varepsilon_{14} y_z ,\\ p_2 &= \varepsilon_{15} y_z - \varepsilon_{11} x_y - \varepsilon_{22} (x_x - y_y) - \varepsilon_{14} z_x ,\\ p_3 &= \varepsilon_{31} (x_x + y_y) + \varepsilon_{33} z_z .\end{aligned}$$

VI. Système régulier. — 19 et 20. Groupe tétraédrique-hémiédrique. Système de pôles  $\Delta I$ . Si dans les formules du 9<sup>me</sup> groupe x et z deviennent équivalents et z = 0, on obtiendra :

(105) 
$$\varepsilon_{14} = u_1 \Delta. \sum_{i=1}^{n} 6 \frac{x_1^2}{r_1^2} - 7 \frac{x_1^4}{r_1^9} - 63 \frac{x_1^2 y_1^2 z_1^2}{r_1^4} = \varepsilon_{36}$$

et

$$(105') p_1 = \varepsilon_{14} y_z , p_2 = \varepsilon_{14} z_x , p_3 = \varepsilon_{14} x_y .$$

Les formules développées dans ce qui précède concordent d'une façon absolue avec la théorie des phénomènes. Avant cependant de laisser les considérations générales sur la théorie moléculaire, nous avons encore deux remarques à faire.

On pourrait supposer que la théorie moléculaire exige aussi l'existence d'un moment piézoélectrique pour le groupe plagiédrique-hémiédrique du système régulier, car l'on satisfait aux conditions de symétrie de ce groupe en reliant le système ditétragonal de pôles, en orientant en symétrie triple de telle sorte que l'axe de symétrie quadruple du système coı̈ncide une fois avec l'axe des x, une fois avec l'axe des y et une fois avec l'axe des z. Mais en examinant les choses de plus près, l'on constate que les forces exercées par les trois systèmes de pôles lors d'une déformation du cristal se détruisent mutuellement. Il ne peut donc pas — dans ce cas — exister de moment piézo-

416 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ électrique, résultat qui est d'ailleurs en accord avec les considérations générales sur la symétrie.

Il faut rappeler de plus que les systèmes de pôles que nous avons introduits ne sont que les plus simples, à l'aide desquels on peut satisfaire aux conditions de symétrie des cristaux. Il y a un nombre infini de systèmes de pôles plus compliqués qui satisfont également à ces conditions. Par exemple on peut combiner les systèmes de pôles  $\Theta$  et  $\Theta$  et les orienter par rapport aux axes du système de coordonnées, de telle façon que les formules qui en résultent soient du même type que celles que l'on obtient lorsqu'on introduit le système monoaxe de pôles  $\Gamma$ .

### IV. Moment moléculaire de la Tourmaline 1

# 13. Formules pour le calcul du moment permanent $\gamma$ de l'unité de volume

La tourmaline appartient au second groupe hémimorphe tétartoédrique du système hexagonal. Les molécules sont reliées aux sytèmes de pôles  $\Gamma$  et EII. Les constantes piézo-électriques  $\varepsilon_{15}$ ,  $\varepsilon_{31}$  et  $\varepsilon_{33}$  ne dépendent que du système de pôles  $\Gamma$ ;  $\varepsilon_{22}$  ne dépend que de EII. S'il ne s'agit que de déterminer le moment électrique moléculaire  $\Gamma$ , il n'y a pas lieu de considérer la constante  $\varepsilon_{22}$ . Lorsqu'il y a une compression ou une dilatation homogène dans le sens de l'axe des z, il n'y a que les constantes  $\varepsilon_{31}$  et  $\varepsilon_{33}$  qui entrent en jeu. Les fractions du moment piézoélectrique dépendant de  $\varepsilon_{15}$  et  $\varepsilon_{22}$  disparaissent, puis que  $z_x$ ,  $x_y$  et  $x_x$  —  $y_y$  valent 0.

Il est utile, pour le calcul qui va suivre, d'apporter quelques modifications dans les formules précédentes. Considérons pour cela la valeur des constantes d'électrification  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$  et  $\kappa_3$ . Décrivons une petite sphère autour du point milieu de la molécule A, l'intérieur de cette sphère embrassant d'ailleurs encore un grand nombre de molécules du cristal. Soit  $\Xi$ , H, Z, les composantes de la force électrique exercée sur le point milieu de la

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Riecke, Gött. Nach. 22, 1912.

DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ 417 sphère. Supposons que l'on puisse négliger les variations auxquelles les valeurs des composantes pourraient être exposées à l'intérieur de la sphère. Soient  $\varkappa_{10}$ ,  $\varkappa_{20}$ ,  $\varkappa_{30}$  les constantes ordinaires d'électrification du cristal et  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  les constantes diélectriques correspondantes. Les composantes du moment diélectrique exercé dans l'unité de volume sont alors données par :

$$p_{1} = \frac{u_{10}}{1 + \frac{4\pi}{3}u_{10}} \Xi = \frac{3}{4\pi} \frac{K_{1} - 1}{K_{1} + 2} \Xi ,$$

$$p_{2} = \frac{u_{20}}{1 + \frac{4\pi}{3}u_{20}} H = \frac{3}{4\pi} \frac{K_{2} - 1}{K_{2} + 2} H ,$$

$$p_{3} = \frac{u_{30}}{1 + \frac{4\pi}{3}u_{30}} Z = \frac{3}{4\pi} \frac{K_{3} - 1}{K_{3} + 2} Z .$$

Les constantes d'électrification que nous avons introduites précédemment auront par conséquent la valeur :

$$(107) \ \ \textit{$u_1$} \ = \frac{3}{4\pi} \, \frac{\text{$K_1$} - 1}{\text{$K_1$} + 2} \ , \quad \ \textit{$u_2$} \ = \frac{3}{4\pi} \, \frac{\text{$K_2$} - 1}{\text{$K_2$} + 2} \ , \quad \ \textit{$u_3$} \ = \frac{3}{4\pi} \, \frac{\text{$K_3$} - 1}{\text{$K_3$} + 2} \ .$$

Pour  $\Xi$ , H, Z il y a lieu d'introduire les expressions déterminées au § 8, pour lesquelles il faut considérer non seulement les forces exercées par le déplacement, mais aussi par la rotation de la molécule. On aura alors pour les constantes piézo-électriques les expressions :

$$\varepsilon_{15} = \frac{9}{8\pi} \frac{K_1 - 1}{K_1 + 2} = \sum_{i=1}^{|x_1|^2 + z_1^2} - 10 \frac{x_1^2 z_1^2}{r_1^{7}},$$

$$+ \frac{3\lambda}{4\pi} \frac{K_1 - 1}{K_1 + 2} \Gamma \sum_{i=1}^{|x_1|^2} \left(1 - 3 \frac{x_1^2}{r_1^2}\right),$$

$$\varepsilon_{22} = -\frac{3}{4\pi} \frac{K_1 - 1}{K_1 + 2} E \sum_{i=1}^{|x_1|^2} \left\{6 \frac{x_1^2}{r_1^{7}} - 28 \frac{x_1^4}{r_1^9} + 63 \frac{x_1^6 - 3x_1^4 y_1^2}{r_1^{11}}\right\},$$

$$\varepsilon_{31} = \frac{9}{4\pi} \frac{K_3 - 1}{K_3 + 2} \Gamma \sum_{i=1}^{|x_1|^2} \left(1 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^5}\right),$$

$$\varepsilon_{33} = \frac{9}{4\pi} \frac{K_3 - 1}{K_3 + 2} \Gamma \sum_{i=1}^{|x_1|^2} \left(3 - 5 \frac{z_1^2}{r_1^5}\right).$$

ARCHIVES, t. XXXVI. - Novembre 1913.

### 418 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

Pour le calcul des sommes moléculaires nous adopterons une méthode d'approximation, qui repose principalement sur le fait que les sommations sont remplacées par des intégrations.

Ce ne sont par conséquent pas les valeurs calculées des sommes, telles qu'elles sont données par les formules qui précèdent, qui constituent le point de départ du calcul ; nous retournons au contraire aux formules générales qui ont été développées en premier lieu au § 8. La transformation des sommes en intégrales repose sur le fait que nous avons supposé l'espace rempli de matière d'une façon continue, alors qu'en réalité il faudrait considérer la distribution des molécules telle que la comporte les conditions de symétrie de la tourmaline. Il faut cependant que notre hypothèse satisfasse à la condition que le moment électrique permanent  $\gamma$  de l'unité de volume conserve la même valeur. Si par conséquent nous désignons par  $\mathfrak R$  le nombre des molécules par cm³, le moment électrique de l'unité de volume sera donné par :

et le moment électrique d'un élément de l'espace  $dx_1 dy_1 dz_1$  sera égal à  $\gamma dx_1 dy_1 dz_1$ . Remplaçons maintenant l'effet exercé par une molécule  $B_1$  sur A par l'effet d'un élément de volume  $dx_1 dy_1 dz_1$ , dont le point central coı̈ncide avec celui de  $B_1$ .

A la place du potentiel  ${\rm P_{i}}=-~\Gamma~\frac{z_{i}}{r_{i}^{~3}},$  nous aurons alors le potentiel :

(110) 
$$\mathfrak{P}_1 dx_1, dy_1, dz_1 = - \gamma \frac{z_1}{r_1^3} dx_1 dy_1 dz_1.$$

A la place des composantes  $X_{\scriptscriptstyle 1}$   $Y_{\scriptscriptstyle 1}$   $Z_{\scriptscriptstyle 1}$  nous aurons les composantes :

$$(110') \qquad \mathfrak{X}_1 dx_1 dy_1 dz_1 , \quad \mathfrak{Y}_1 dx_1 dy_1 dz_1 , \quad \mathfrak{Z}_1 dx_1 dy_1 dz_1 ,$$

et l'on aura:

(111) 
$$\mathfrak{X}_1 = \frac{\mathfrak{P}\partial_1}{\partial x_1} , \quad \mathfrak{Y}_1 = \frac{\mathfrak{P}\partial_1}{\partial y_1} , \quad \mathfrak{Z}_1 = \frac{\mathfrak{P}\partial_1}{\partial z_2} ,$$

Si nous introduisons ces valeurs dans les sommes moléculaires, nous aurons par exemple :

(112) 
$$\sum_{i} \frac{\partial X_{1}}{\partial x_{1}} x_{1} = \int_{i} \frac{\partial X_{1}}{\partial x_{1}} x_{1} dz_{1} dy_{1} dz_{1}.$$

On obtient une autre transformation des sommes moléculaires en remarquant que toutes les expressions qui sont placées sous le signe de l'intégrale peuvent être exprimées par des quotients différentiels de certaines fonctions, selon les coordonnées  $x_1, y_1, z_1$ . On aura ainsi par exemple :

(113) 
$$\frac{\partial \mathfrak{X}_1}{\partial x_1} x_1 = \frac{\partial (\mathfrak{X}_1 x_1)}{\partial x_1} - X_1 = \partial \frac{(\mathfrak{X}_1 x_1)}{\partial x_1} - \frac{\partial \mathfrak{Y}_1}{\partial x_1}.$$

Il s'en suit alors que toutes les intégrales qui s'adaptent à l'intérieur de la tourmaline peuvent se transformer en intégrales qu'on peut étendre à la surface de la tourmaline. Les effets qui partent de l'intérieur du cristal se transforment en effets superficiels. La surface à considérer se compose tout d'abord de deux parties, savoir de la surface de la sphère décrite autour de A et de la surface extérieure de la tourmaline.

Ces derniers effets ne sont pas à considérer lorsqu'il s'agit d'une compression de la tourmaline dans la direction de l'axe des z, si l'on recouvre ces surfaces terminales avec des feuilles d'étain qui sont reliées à un électromètre à quadrants. En effet, chaque variation de la grandeur de la charge moléculaire qui se produit, est compensée aussitôt par une charge due à l'influence dans les feuilles d'étain. Nous pouvons donc, dans ce cas, négliger de considérer la surface extérieure, et rapporter uniquement les intégrales à la surface de la sphère décrite autour de A. Pour  $\mathfrak{P}_1$ ,  $\mathfrak{X}_1$ ,  $\mathfrak{Y}_1$ ,  $\mathfrak{F}_1$ , nous aurons à introduire les expressions suivantes :

$$\mathfrak{F}_{1} = -\gamma \frac{z_{1}}{r_{1}^{3}},$$

$$\mathfrak{X}_{1} = 3\gamma \frac{z_{1}x_{1}}{r_{1}^{5}}; \quad \mathfrak{Y}_{1} = 3\gamma \frac{z_{1}y_{1}}{r_{1}^{5}}; \quad \mathfrak{F}_{1} = -\frac{\gamma}{r_{1}^{3}} + 3\gamma \frac{z_{1}^{2}}{r_{1}^{5}}.$$

La résolution de l'intégration conduit à la règle importante que pour le système de pôles monoaxes les valeurs des sommes moléculaires sont indépendantes du rayon de la sphère décrite autour de A.

Les valeurs des constantes piézoélectriques deviennent :

(115) 
$$\varepsilon_{13} = \varepsilon_{24} = -\frac{3}{5} \frac{K_1 - 1}{K_1 + 2} \gamma$$

$$\varepsilon_{31} = \varepsilon_{32} = \varepsilon_{33} = -\frac{3}{5} \frac{K_3 - 1}{K_3 + 2} \gamma.$$

420 de la pyroélectricité et de la piézoélectricité où, pour satisfaire aux conditions de symétrie du cristal, on a posé  $K_{\tau}=K_{\circ}.$ 

Dans ce qui précède, nous n'avons pas considéré les forces qui résultent d'une rotation des molécules. Il n'est pas nécessaire de répéter les calculs développés dans ce qui précède pour le cas de la rotation. Nous observons que la rotation n'exerce une influence que sur la constante  $\varepsilon_{15}$ . Elle ajoute à la valeur qui résulte de la translation l'expression suivante :

$$arepsilon'_{15} = rac{3\lambda}{4\pi} rac{\mathrm{K}_1 - 1}{\mathrm{K}_1 + 2} \, T \sum_{\mathrm{mod}} rac{1}{r_1^{-3}} \left( 1 \, - \, 3 \, rac{{x_1}^2}{{r_1}^2} 
ight) \, ,$$

Si l'on transforme également cette somme en une intégrale on trouve que la valeur de cette dernière est égale à 0. L'influence de la rotation ne se fait donc plus sentir lorsqu'il s'agit d'une déformation homogène de la tourmaline, au moins pour la méthode d'approximation que nous avons employée.

Comparons maintenant les valeurs des constantes piézoélectriques que nous avons obtenues par intégration avec les valeurs que les observations nous ont données. Nous constatons qu'il y a concordance pour autant que l'intégration conduit à la même série de constantes que les observations ou que la théorie moléculaire, si l'on tient compte des conditions de symétrie. Un résultat remarquable de notre calcul est le fait que si l'on suppose l'espace rempli d'une façon continue, les constantes  $\varepsilon_{31}$  et  $\varepsilon_{32}$  deviennent égales ; le résultat nous montré précisément l'insuffisance de nos considérations. D'après les conditions de symétrie, il n'y a que les constantes  $\varepsilon_{15}$  et  $\varepsilon_{24}$ ,  $\varepsilon_{31}$  et  $\varepsilon_{32}$  qui puissent être égales entre elles. Mais la valeur donnée pour  $\varepsilon_{33}$  a besoin encore d'une correction très importante que nous allons développer dans ce qui suit.

En effet, nous n'avons pas considéré dans ce qui précède que le moment électrique de l'unité de volume peut déjà subir une variation par une contraction ou une dilatation de volume. Il nous faut donc ajouter la variation du moment moléculaire qui lui est due aux variations que nous avons considérées dans ce qui précède. Si nous désignons par  $\gamma$  le moment électrique de l'unité de volume à l'état naturel, par  $\gamma'$  ce moment lorsqu'il y a déformation, nous aurons :

(116) 
$$y' = \frac{y}{1 + x_x + y_y + z_z}.$$

Il en résulte que l'augmentation subie par le moment de l'unité de volume ensuite de la dilatation est de :

(116') 
$$y' - y = -(x_x + y_y + z_z)y .$$

Mais cette variation ne se fait pas sentir en totalité à l'extérieur. La fraction  $\gamma$  ( $x_x + y_y$ ) dépend des contractions ou des dilatations latérales; mais celles-ci se produisent tout-à-fait de la même manière que pour les charges superficielles, pour les-quelles les effets exercés par les moments électriques permanents sont compensés et dont il résulte un état d'équilibre. Il s'en suit que la variation à considérer du moment électrique exercée par la dilatation sur l'unité de volume est donnée en entier par :

$$(117) \gamma' - \gamma = -\gamma z_z.$$

Cette expression est à ajouter à la valeur de  $p_3$  déterminée par les forces électriques. La valeur complète de  $p_3$  est donc donnée par :

(118) 
$$-p_3 = \frac{3}{5} \frac{K_3 - 1}{K_2 + 2} \gamma(x_x + y_y) + \left(1 + \frac{3}{5} \frac{K_3 - 1}{K_3 + 2}\right) \gamma \cdot z_z .$$

Pour —  $\epsilon_{33}$  il nous faut donc mettre la valeur

$$\left(1 + rac{3}{5}rac{K_3-1}{K_3+2}
ight) \gamma \ rac{3}{5}rac{K_3-1}{K_2+1} \gamma \ .$$

à la place de

Nous faisons disparaître ainsi l'égalité qui nous gênait entre  $\varepsilon_{31}$  et  $\varepsilon_{33}$ . Nous obtenons donc le tableau qui suit pour les valeurs calculées et observées des constantes :

$$-\varepsilon_{15} = 7,40.10^{4} = \frac{3}{5} \frac{K_{1} - 1}{K_{1} + 2} \gamma$$

$$-\varepsilon_{24} = 7,40.10^{4} = \frac{3}{5} \frac{K_{1} - 1}{K_{1} + 1} \gamma \quad \gamma =$$

$$(119) \quad -\varepsilon_{31} = 3,09.10^{4} = \frac{3}{5} \frac{K_{3} - 1}{K_{3} - 2} \gamma \quad 0,85.10^{5}$$

$$-\varepsilon_{32} = 3,09.10^{4} = \frac{3}{5} \frac{K_{3} - 1}{K_{3} + 2} \gamma \quad 0,85.10^{5}$$

$$-\varepsilon_{33} = 9,60.10^{4} = \left(1 + \frac{3}{5} \frac{K_{3} - 1}{K_{3} + 2}\right) \gamma \quad 0,70.10^{5}$$

Mais nous avons pour la tourmaline :

$$K_1 = 6,77$$
 et  $K_3 = 5,60$ .

Il en résulte que :

$$\frac{3}{5} \frac{K_1 - 1}{K_1 + 2} = 0,395$$

et

$$\frac{3}{5} \frac{K_3 - 1}{K_3 + 2} = 0.363$$
.

C'est à l'aide de ces valeurs que l'on obtient celle de  $\gamma$  donnée dans la troisième colonne. Comme valeur moyenne on obtient :

$$(120) \gamma = 0.80.10^5.$$

Les moments dans la direction de l'axe des x et de l'axe des y ne peuvent subir de variation que par une rotation des molécules autour de ces axes. En les considérant, nous serions obligés d'introduire un nouveau facteur inconnu dans le calcul. Mais les rotations ne font subir d'influence qu'aux valeurs des constantes  $\varepsilon_{15}$  et  $\varepsilon_{24}$ , et nous nous en rendons indépendants en restreignant nos considérations au moment  $p_3$  parallèle à l'axe des z.

### 14. Moment moléculaire de la tourmaline

Nous passons maintenant au calcul du moment électrique permanent de la molécule de tourmaline. Soit M le poids moléculaire de la tourmaline, s son poids spécifique; le nombre réel des molécules contenues dans un gramme-molécule est donné par  $6.17 \times 10^{23}$ . Il en résulte l'expression suivante pour le nombre des molécules contenues dans un cm³ de tourmaline:

(121) 
$$\mathfrak{R} = \frac{s}{M} \, 6.17 \times 10^{23} \; .$$

La densité de la tourmaline est s=3,11. Pour la composition de la tourmaline exempte de magnésium, on trouve dans le traité de minéralogie de Bauer la formule :

$$Si_{12}B_5Al_{12}Na_4H_4O_{60}$$
 .

Une analyse de Riggs, faite pour une tourmaline vert-clair du Brésil, m'a permis de calculer la formule suivante :

$$\mathrm{Si}_{12}\mathrm{B}_{5}\mathrm{Al}_{8}\mathrm{NaLi}_{2}\mathrm{II}_{6}\mathrm{O}_{56}$$
 .

La première formule donne pour le poids moléculaire la valeur 1666, la seconde la valeur 1658. Nous prendrons comme moyenne pour le poids moléculaire le chiffre 1660, et en substituant les valeurs données de s et de M dans l'équation précédente on aura :

(122) 
$$\mathfrak{R} = \frac{3,11.6,17}{1660}.10^{23} = 1,16 \times 10^{21}.$$

Il en résulte pour la longueur de l'arête du cube moléculaire la valeur :

$$(123) d - 0.95 \times 10^{-7} \text{ cm}.$$

Si l'on désigne par b le diamètre de la molécule que nous nous représentons également comme cubique, on aura, d'après la formule de Clausius-Mosotti:

$$\frac{\mathfrak{d}^3}{d^3} = \frac{\mathrm{K} - 1}{\mathrm{K} + 2} \; .$$

En moyenne nous pouvons poser pour la tourmaline :

$$\frac{K-1}{K+2} = 0.61$$
.

On aura alors:

(123') 
$$b = 0.80 \times 10^{-7} \text{ cm}.$$

Le moment électrique  $\Gamma$  d'une seule molécule s'obtient en divisant le moment de l'unité de volume par  $\Re$ . On aura ainsi :

(124) 
$$\Gamma = \frac{0.80 \times 10^5}{1.16 \times 10^{21}} = 0.69 \times 10^{-16} .$$

La distance des deux pôles d'une molécule situés sur l'axe principal  $\zeta$  ne peut en aucun cas être plus grande que l'arête de l'espace occupé par la molécule. La valeur  $\mathfrak{d}=0.80\cdot10^{-7}$  est par conséquent une limite supérieure pour la distance qui sépare les pôles. En désignant par e la force des pôles nous aurons :

$$\Gamma = eb$$

et cette équation nous donne une limite inférieure pour e.

#### 424 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

Les chiffres que nous avons obtenus nous donnent :

(125) 
$$e = \frac{0.69 \times 10^{-16}}{0.80 \times 10^{-7}} = 8.62 \times 10^{-10},$$

ce qui correspondrait presque au double du quantum élémentaire; il en résulte nécessairement que ce chiffre ne peut en aucun cas être considéré comme exact. Tout notre calcul a le caractère d'une méthode d'approximation, en sorte que la valeur du poids moléculaire M est aussi, en quelque sorte, arbitraire. Si nous supposons par exemple que le poids moléculaire a une valeur double de celle que nous avons admise, il en résulterait que le moment  $\Gamma$  et la force du pôle e seraient également doubles. En tout cas, on peut considérer comme un résultat remarquable du calcul que la force du pôle de la molécule placée sur l'axe principal  $\zeta$  n'est en tous cas qu'un petit multiple du quantum électrique élémentaire.

#### V. Pyroélectricité vraie et fausse

#### 15. Pyroélectricité fausse

La découverte des phénomènes piézoélectriques permet de supposer que, pour les phénomènes pyroélectriques il ne s'agit pas tant d'une action directe de la chaleur que de l'effet des déplacements qui peuvent être dûs aussi bien à une variation de la température qu'à une pression ou une traction.

En faisant cette supposition, on aura la même formule pour les phénomènes pyroélectriques que pour les phénomènes piézoélectriques, avec cette différence qu'en place des déformations élastiques il y a lieu d'introduire les déformations thermiques. Nour désignerons dans ce qui suit par pyroélectricité fausse la pyroélectricité ainsi déterminée. Il faut cependant examiner encore si à côté de cette pyroélectricité fausse, il n'y a pas également une pyroélectricité vraie due à une influence directe de la température sur les moments électriques moléculaires. Pour trancher la question, calculons d'abord dans ce qui suit la pyroélectricité fausse. Nous nous reporterons pour

cela aux expériences décrites plus haut : la tourmaline est chauffée à une température constante dans un vase sec, puis refroidie à la température de l'air ambiant. Soit  $\Theta$ , comme plus haut la différence de température entre le vase sec et l'air. Soit  $a_1$  le coefficient de dilatation thermique de la tourmaline perpendiculairement à la direction de son axe principal, et  $a_3$  le coefficient parallèlement à cette direction. Les contractions dans la direction de l'axe des x et de l'axe des y sont alors données par  $a_1\Theta$ ; la contraction dans la direction de l'axe des z par  $a_3\Theta$ . On aura par conséquent pour le moment de la fausse pyroélectricité dans la direction de l'axe des z l'expression :

$$(126) p_3 = (2\varepsilon_{31}a_1 + \varepsilon_{33}a_3)\Theta.$$

 $a_1$  et  $a_3$  ont les valeurs :

$$a_1 = (3,081 + 0,01235t)10^{-6}$$
,  $a_3 = (7,810 + 0,0215t)10^{-6}$ .

Si nous introduisons ces valeurs ainsi que celles des constantes piézoélectriques dans la formule de  $p_3$  on aura :

$$(126') p_3 = 0.991\Theta + 0.0014\Theta^2 .$$

t est la moyenne arithmétique entre la température du vase clos et celle de l'air, que l'on suppose être de  $18^{\circ}$ .

### 16. Le moment pyroélectrique total et la pyroélectricité vraie

Si l'on prend la moyenne entre les différentes formules données précédemment pour la tourmaline du Brésil, on aura pour le moment électrique total de l'unité de volume dans la direction de l'axe principal dû à un abaissement de  $\Theta$ ° la valeur :

(127) 
$$H = 1{,}13\Theta + 0{,}0052\Theta^2.$$

Il en résulte que le moment  $p_3$  qui représente la pyroélectricité fausse. La différence  $H-p_3$  correspond à la fraction du moment total dont il faut chercher la cause dans l'influence directe de la température sur le moment électrique moléculaire. Cette fraction représente par conséquent la pyroélectricité vraie. Le coefficient du membre quadratique de l'expression H est du même ordre de grandeur

426 DE LA PYROÉLECTRICITÉ ET DE LA PIÉZOÉLECTRICITÉ

que celui de l'expression de  $p_{\scriptscriptstyle 3}$ , mais cependant notablement plus grand. Ce fait peut provenir de l'influence de la pyroélectricité vraie, mais il peut aussi être dû à une relation encore peu connue entre les constantes piézoélectriques et la température. D'après Lissauer  $^{\scriptscriptstyle 1}$  le module piézoélectrique  $\delta_{\scriptscriptstyle 33}$  est indépendant de la température entre les températures comprises entre 19 et —192°. On ne peut donc pas en tirer de conclusion pour ce qui concerne la constante piézoélectrique  $\varepsilon_{\scriptscriptstyle 33}$ , puisque celle-ci dépend encore de  $\delta_{\scriptscriptstyle 31}$  et des constantes d'élasticité  $c_{\scriptscriptstyle 31}$  et  $c_{\scriptscriptstyle 33}$ .

# Observations comparatives de l'excitation piézoélectrique et pyroélectrique <sup>2</sup>

Les formules que nous avons établies dans ce qui précède pour l'effet piézoélectrique et pyroélectrique se rapportent à différents exemplaires de tourmaline du Brésil. On ne peut donc pas en tirer de conclusion certaine sur le rapport entre la vraie et la fause pyroélectricité, car les observations montrent que l'excitation électrique subit de fortes variations d'un cristal à l'autre. On ne peut trancher la question d'une facon certaine que si l'excitation piézoélectrique et l'excitation pyroélectrique sont observées sur des préparations provenant d'un seul et même cristal. Voigt s'est servi pour l'excitation piézoélectrique d'un prisme taillé parallèlement à l'axe principal dont les faces perpendiculaires à l'axe des z étaient recouvertes d'étain. Pour produire la pyroélectricité, il se servait d'une baguette, longue de 50 mm, environ et de 1 × 6 mm, de section, qui portait aux deux extrémités des couvertures métalliques, tandis que pour la piézoélectricité il se servait de deux bains d'huile de paraffine à température différente, dans lesquels on plongeait tour à tour la baguette. La baguette prenait par conséquent momentanément la température du bain ambiant. On évitait ainsi les difficultés résultant de la conductibilité de la surface. Les deux préparations, le prisme comme la baguette, étaient reliées tour à tour au même électromètre à quadrant; les charges produites

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Lissauer, Dissertation München.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> W. Voigt, Gött. Nach. 1898, p. 166.

n'étaient pas mesurées en valeur absolue, mais exprimées par la capacité de l'électromètre restée inconnue. Les valeurs mesurées sont de cette façon arbitraires, mais rapportées à une mesure commune à toutes. Mais comme il ne s'agit que de trancher la question de la vraie et de la fausse pyroélectricité, on peut appliquer ce procédé sans arrière-pensée. On peut admettre que lorsque la différence O entre la température de l'observation et la température finale est petite le moment pyroélectrique total dans la direction de l'axe des z est proportionnel à cette différence. On a alors:

$$\frac{p_3}{\Theta} = 2a_1\varepsilon_{31} + a_3\varepsilon_{33} + h.$$

Les deux premiers membres correspondent à la pyroélectricité fausse, le dernier à la pyroélectricité vraie. Si, à la place des constantes piézoélectriques, on introduit les modules piézoélectriques donnés directement par les observations, on aura:

$$(128') \quad \frac{p_{\scriptscriptstyle 3}}{\Theta_{\scriptscriptstyle \bullet}} = \frac{2(\delta_{\scriptscriptstyle 31}s_{\scriptscriptstyle 33}\, -\, \delta_{\scriptscriptstyle 33}s_{\scriptscriptstyle 13})a_{\scriptscriptstyle 1}\, +\, (\delta_{\scriptscriptstyle 33}(s_{\scriptscriptstyle 11}\, +\, s_{\scriptscriptstyle 12})\, -\, 2\delta_{\scriptscriptstyle 13}s_{\scriptscriptstyle 13})a_{\scriptscriptstyle 3}}{s_{\scriptscriptstyle 33}(s_{\scriptscriptstyle 11}\, +\, s_{\scriptscriptstyle 12})\, -\, 2s_{\scriptscriptstyle 13}^2}\, +\, h\,\, .$$

La valeur de  $\mathfrak{F}_{33}$  est donnée directement par les observations dans la mesure arbitraire prise comme base. La valeur de 3,1 se calcule dans la même mesure à l'aide du rapport  $\delta_{31}/\delta_{33}$  qui résulte des chiffres du § 5. De cette manière on obtient, compté au moyen de nos unités arbitraires :

$$(129) 2a_1\varepsilon_{31} + a_3\varepsilon_{33} = 529.$$

Pour le moment pyroélectrique total les observations donnent:

$$\frac{p_3}{\Theta} = 645.$$

On a ainsi:

On a ainsi: (130) 
$$h = 116$$
 et  $\frac{h}{2a_1\varepsilon_{31} + a_3\varepsilon_{33} + h} = 0.18$ .

La vraie pyroélectricité comprend donc à peu près le 1/5 de l'excitation pyroélectrique totale.

### 17. Rapport entre le moment électrique moléculaire $\Gamma$ et la température

La théorie moléculaire de la piézoélectricité ne donne le signe tel qu'il est des constantes piézoélectriques de la tourmaline

que lorsque la direction de l'axe électrique de la molécule coïncide avec la direction de l'analogue à l'antilogue. Des observations de Voigt sur les charges qui se produisent sur les cassures d'une tourmaline qui vient d'être brisée ont confirmé ce résultat. Une compression dans la direction de l'axe des z occasionne une charge positive à l'extrémité antilogue, ce qui correspond à une augmentation du moment moléculaire. Il en est de même pour la pyroélectricité fausse. Si la température diminue, les moments moléculaires augmentent. Mais la pyroélectricité vraie s'ajoute à la fausse. L'influence directe d'une diminution de température doit occasionner une augmentation du moment. Nous arrivons de cette façon à ce résultat remarquable que le moment I devient d'autant plus grand que la température est plus basse. Ce résultat devient plus compréhensible si l'on s'appuie sur une considération qui a d'abord été introduite dans le domainne du ferromagnétisme. Supposons que l'axe qui relie les deux pôles magnétiques d'une molécule passe par le milieu de cette molécule. Supposons de plus que les mouvements des pôles dûs à la chaleur se fassent de telle sorte que l'axe électrique, si sa longueur demeure inchangée, vibre autour de l'axe des z du système de coordonnées. Supposons enfin que l'amplitude des oscillations est d'autant plus grande que la température est plus élevée. La valeur observée de Γ est alors une moyenne des différentes valeurs du moment qui correspondent aux différents écarts entre l'axe électrique et l'axe des z. On constate facilement que cette valeur moyenne sera d'autant plus grande que l'amplitude des vibrations sera plus petite, c'est-à-dire que la température sera moins élevée.

### SIGNIFICATION DE LA THÉORIE MOLÉCULAIRE DANS D'AUTRES DOMAINES DE LA PHYSIQUE

#### 18. Relations avec l'élasticité

Nous avons cherché dans ce qui précède à confirmer l'hypothèse que les molécules des cristaux sont entourées de systèmes de pôles électriques dont l'arrangement spécial correspond aux relations de symétrie du cristal. Si cette idée est juste, elle

devra également servir de base théorique à d'autres phénomènes physiques des cristaux. On pensera, dans ce domaine, en premier lieu aux phénomènes de l'élasticité. Les relations qui résultent de l'hypothèse d'une action égale de la molécule dans toutes les directions ne peuvent pas avoir lieu pour les cristaux pyroélectriques, comme l'auteur l'a montré dans un mémoire paru en 1877 <sup>1</sup>. Les observations de Voigt donnent pour les constantes élastiques de quelques cristaux les valeurs suivantes :

Lorsqu'il n'y a pas d'actions polaires, les relations suivantes doivent être remplies :

$$b = e$$
  $c_{13} = c_{44} \;\; {
m et} \;\; c_{11} = 3c_{12} \; .$ 

Pour le sel gemme, il n'y a par conséquent pas de forces polaires; pour le beryl elles sont relativement faibles; pour le spath fluor et le cristal de roche elles sont fortes. Si les quelques faits que nous connaissons ne permettent pas de tirer une conclusion générale, il est cependant intéressant de constater qu'en concordance avec ce résultat, il n'a pas été observé de pyroélectricité sur le sel gemme, tandis qu'elle est faible pour le beryl et d'une force moyenne pour le spath fluor et le cristal de roche.

### 19. Complément à la théorie de la cristallisation

D'après une idée assez généralement admise la croissance d'un cristal repose sur le fait qu'un noyau exerce à la fois sur les molécules de la substance cristallisante des forces attractives et directrices. Il faudrait déjà reporter l'hypothèse même des noyaux au jeu de forces semblables.

Cependant cette notion générale n'a pas contribué beaucoup à

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Riecke, Gött. Nach. 1887, p. 151.

la connaissance du processus de cristallisation; mais on ne peut développer une notion qui doit conduire si possible à des points de vue utiles à de nouvelles recherches qu'en la formulant et la traitant d'une manière exacte. La manière la plus simple de se représenter les forces directrices et attractives entre les molécules d'un cristal est de considérer des systèmes de pôles électriques reliés aux molécules. L'auteur, en partant de ce point de vue, a examiné de plus près le système de pôles trigonal, pour lequel six pôles, tour à tour positifs et négatifs, sont répartis dans les angles d'un hexagone régulier. Un réseau construit avec de semblables systèmes de pôles correspond aux conditions symétrie du groupe sphénoïdique hémiédrique du système de hexagonal, et jusqu'à un certain point à celles du quartz. Il est particulièrement intéressant de rechercher la stabilité d'une plaque faite de deux couches parallèles de molécules. Pour une plaque étendue infiniment, les molécules seront en équilibre lorsque les systèmes de pôles sont placés parallèlement. Si la plaque est confinée par deux plans qui lui sont perpendiculaires et qui se coupent sous un angle de 120°, on constate que les molécules placées dans les angles subissent des rotations. La direction de la normale à l'hexagone forme un angle d'un demi degré environ avec la normale à la plaque. Il faut remarquer, de plus, que l'hypothèse de systèmes de pôles électriques reliés aux molécules conduit à des variations d'avec la loi de gravitation, qui doivent être à peu près inaccessibles à l'expérience.

# SPECTRES DE RÉFLEXION

DE QUELQUES

# COMPOSÉS DU PRASÉODYME

PAR

#### Paul JOYE

Dans une précédente publication <sup>1</sup>, j'ai étudié le spectre de la lumière réfléchie par quelques composés du Néodyme. Un travail analogue de H. Becquerel s'occupait des spectres de réflexion de composés du Didyme <sup>2</sup>. Il était donc particulièrement intéressant de compléter mes premières recherches par une étude sur le Praséodyme. Un avantage en ressortait : la comparaison des longueurs d'onde des lignes spectrales permettait de s'assurer de l'état de pureté du Néodyme et du Praséodyme.

Les procédés d'observation que j'ai utilisés pour les composés du Néodyme n'ont été que très peu variés dans l'étude du Praséodyme. Choix et disposition de la source, agencements spéciaux imposés par certaines difficultés, spectres de comparaison, font l'objet, dans le travail déjà cité, d'indications suffisamment précises pour que je me permette d'y renvoyer. Un nouveau spectroscope à réseau <sup>3</sup>, avec lecture directe en

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> P. Joye, Recherches sur les spectres de réflexion de composés du Néodyme. Arch. des Sciences phys. et nat. 1913 (4), T. 56, p. 41-58 et p. 114-138.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> H. Becquerel, Recherches sur les variations des spectres d'absorption dans les cristaux. *Ann. de chim. et phys.* (6) 1888, T. 14, p. 190-257. Sur les spectres d'absorption des composés du didyme, même volume, p. 257-279.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> F. Löwe, Ein gitter-spektroskop, Zeit. f. Instrk., S. 262, (1908).

longueur d'onde, a été employé concurremment avec le spectroscope à vision directe, dont je me suis servi pour l'étude sur le Néodyme; ce nouvel appareil avait l'avantage de donner une vue d'ensemble du spectre plus favorable à la description et servait aussi à contrôler les déterminations de longueurs d'onde.

J'ai étudié dans ce travail les composés suivants du Praséodyme: l'hydrate, l'oxyde, le chlorure, le sulfure, le sulfate, l'azotate et l'oxalate. Ces corps ont été préparés en partant de l'oxalate de Praséodyme que vend la maison Drossbach à Freiberg; ce sel, aussi pur que le permet le traitement en grand, a encore subi au laboratoire plusieurs séries de purification par fractionnement, selon les diverses méthodes connues <sup>1</sup>.

En tête des tableaux spectraux est résumé en quelques mots la manière dont les corps ont été préparés, puis quelques remarques les complètent. Chaque ligne ou chaque bande est accompagnée d'un chiffre qui estime l'intensité de l'absorption, et de caractéristiques qui précisent leur aspect. Pour ce qui concerne la signification de ces chiffres, je renvoie à l'article sur les spectres de réflexion du Néodyme, où l'on trouvera aussi les indications nécessaires à la compréhension des tableaux.

Nous publions cependant le tableau un peu modifié des abréviations employées.

Abréviations employées dans les tableaux.

Abs. term. Bdl Bdf Bdc LgF Lgl Lgf s	Absorption terminale. Bande large. Bande floue. Bande cannelée. Ligne fine Ligne large. Ligne floue. faible. fort	N dd NR NV fdc est ?	net. double. net vers le rouge. net vers le violet. fond continu. Bords estompés. douteux. Maximum.
S n	fort. peu net.	10 <b>Å</b>	largeur de 10Å.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> C. Garnier, Recherches sur les terres rares et quelques-unes de leurs propriétés optiques. Thèse de doctorat à paraître dans les Mémoires de la Société fribourgeoise des Sciences naturelles, 1914.

Je dois à M. Garnier les meilleurs remerciements pour l'obligeance avec laquelle il a mis à ma disposition les sels de Praséodyme qu'il avait soigneusement purifiés.

### Hydrate de Praséodyme. Pr(OH)3.

Ce corps est obtenu en précipitant par l'ammoniaque une dissolution de Praséodyme; le précipité obtenu est vert; en le séchant on obtient une poudre vert clair.

6700-6400	Abs. t	erm.	4904	0	Bdf.
6043		4 lgl, N.	4852	1	N.
5948-5918		5 Bdl, N.	4878	7	N, est.
5958		NR.	4741	6	lg F, N, est
5537	6	M.	4749	2	lgf.
5929	5		4488	8	lgf, NV.
5918		NV.			

Becquerel a étudié l'hydrate de didyme; plusieurs ligne signalées par lui et qui étaient absentes dans le spectre de l'hydrate de néodyme, appartiennent au praséodyme; ce specest assez bien défini, particulièrement dans le vert-bleu; dans le jaune et l'orange, la netteté est moindre.

## Oxyde de Praséodyme. $Pr_2O_3$ .

En chauffant de l'hydrate ou de l'oxalate de Praséodyme à l'air, on obtient toujours un oxyde noir correspondant, suivant la température de décomposition, aux composés que représentent les formules un peu empiriques,  $Pr_4O_7$ ,  $Pr_6O_{11}$ ,  $Pr_5O_9$ . Le composé le plus stable semble donné par la formule  $PrO_2$ . L'oxyde noir n'a pas de spectre de réflexion.

Pour obtenir l'oxyde  $Pr_2O_3$ , il faut chauffer à haute température dans un courant d'hydrogène, l'oxyde noir obtenu en grillant l'oxalate à l'air. Après de longues heures de chauffe et un lent refroidissement pendant lequel l'hydrogène ne cesse de circuler, on obtient une poudre vert-jaune qui doit être conservée en tube scellé. Plus le praséodyme est pur, plus vite aussi se transforme le sesquioxyde en peroxyde.

6740-6330	Abs. te	rm.	4937	8	lgF, N, est.
6122	3	Bdf.	4966	0	lgl.
5977	2	Bdf.	4813	0	lgl.
5938	6	N, est, NV.	4791	7	N, 1 (8Å)
5128	5	lgf (10  Å) NR	4530	6	lgf (20Å) NV.

Le spectre de l'oxyde est particulièrement net, facile à observer; il ne présente pas dans le jaune de bandes confuses, mais des lignes. En comparant nos longueurs d'onde à celles publiées par Becquerel pour le spectre de l'oxyde de didyme, il est curieux d'observer que seule la ligne 4937 se trouve dans ses tables. Les autres, plus faibles, ont été noyées dans l'ensemble du spectre du néodyme, qui empêchaient leur apparition. La présence du néodyme a donc une action sur la visibilité du spectre du praséodyme, la réciproque est encore vraie comme il ressort de l'étude déjà parue sur le spectre de réflexion de l'hydrate et de l'oxyde de néodyme.

### Chlorure anhydre de Praséodyme. PrCl<sub>3</sub>.

En faisant réagir à chaud sur du sulfure de l'acide chlorhydrique gazeux, on prépare, selon Stützel<sup>2</sup>, le chlorure anhydre. C'est un sel vert pâle conservé en flacon bien fermé, car il est très hygroscopique.

6600-6400	Abs. te	erm.	4826	2	Lgf.
5990-5775	Bdc.		4806	6	N.
5990	2	NR.	4706	4	LgF.
5895	4	M.	4146	6	Lgl $(15\text{Å})$
5880	1				
5775	0	Bdf.	1		

Le spectre de réflexion du chlorure de praséodyme n'a pas à ma connaissance encore été publié. Ce spectre assez caractérisque a des bandes bien nettes et bien délimitées dans la région

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> P. Joye, loc. cit., p. 54-55 et p. 113-118.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ludwig Stützel, Zur Kenntniss der seltnen Erden des Cerits. Inaug. Diss., München 1889.

du vert bleu; dans le jaune se trouvent des groupements assez flous, comme d'ailleurs dans la plupart des composés de ce corps. Rech¹ a publié une étude sur le spectre d'absorption de la dissolution du chlorure de praséodyme. Il trouve que les maxima d'absorption ont les longueurs d'onde dont nous donnons la liste en la comparant au spectre de réflexion.

Maxima d'absorption	Spectre de réflexion
5964	
5882	5895
4830	. 4826
4813	4806
4688	4704
4442	4446

On remarquera les coïncidences avec un léger déplacement du spectre de la dissolution vers le violet.

### Sulfure de Praséodyme. Pr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Préparé par la méthode indiquée pour le sulfure de néodyme, on obtient un sel jaune brun ; il est stable et se décompose moins facilement à l'humidité que le sel correspondant de néodyme.

	5076	2	lgf.
lgf.	5005	3	lgF.
lgF.	4925	0	lgf.
lgF.	4870	0	lgf (?).
lgF, N.	4719	2	lgF.
lgf.	4605	0	lgf.
	lgf. lgF. lgF. lgF, N.	lgf. 5076 lgF. 4925 lgF. 4870 lgF, N. 4719	lgf. 5076 2 1gf. 5005 3 1gF. 4925 0 1gF. 4870 0 1gF, N. 4719 2

Le spectre du sulfure est formé, même dans le jaune, de lignes assez nettes, mais faibles; en comparant la table que Becquerel a donné du sulfure de didyme, obtenu par calcination au rouge d'un mélange de sulfate et de noir de fumée, on trouve deux lignes 4925, forte, et 6080, qui figurent aussi dans notre tableau.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> W. Rech, Die Absorptions-Spektra von Néodym- und Praséodym-chlorid. Z. f. Wiss. Photogr., 1905. Bd III, S. 411.

### Sulfate de Praséodyme. Pr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Préparé par réaction de l'acide sulfurique sur l'hydrate de praséodyme, il est chauffé jusqu'à perte complète de ses molécules d'eau. C'est un sel vert clair.

6810	Abs. te	rm.	4816	7	Bdl, N.
6030-5780	2	Bdf, Bdc.	4806	. 0	n.
6030	2	NR.	4685	5	Bdl, n.
5980	2	Bdl.	4454	7	Bdl, n.
5966	4	М.			
5913	4	M.			
5815	3	N.			
5780	$^2$				

Le spectre du sulfate est caractérisé par ses bandes cannelées dans le jaune, avec des maxima assez nets; l'extrémité violette est beaucoup plus floue. Une seule ligne coïncide avec le spectre du sulfate de didyme publié par Becquerel qui donne 4807; nous avons 4816 et 4806. Dans le sulfate de didyme cristallisé, dont le même auteur publie le spectre d'absorption, nous avons les coïncidences suivantes:

Spectre de réflexion
4454
4685
4806
4816

Le spectre de réflexion est déplacé vers le violet.

### Azotate de Praséodyme. Pr(AZO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O.

Préparé par évaporation d'une dissolution d'hydrate de Praséodyme dans l'acide azotique, ce sel, très hygroscopique, est conservé dans un tube scellé à la lampe. Il est vert-pâle et a l'aspect d'aiguilles cristalline.

6700-6400	Abs. te	rm.	5702	1	lgf, n.
5980-5770	5	Bdl.	4818 .	8	N, est.
5980	4	NR.	4680	4	lgl, NV.
5960	2		4424	3	lgl, n (50Å).
5867	4	Bdf.			
5786	6	lgl, N.			
5770	5	NV.			

Ce spectre a l'aspect de celui du chlorure, mais se trouve, par rapport à celui-ci, déplacé vers le violet; il est cependant moins net et l'observation en est plus pénible.

## Oxalate de Praséodyme. $Pr_2(C_2O_4)_3 + 1OH_2O$ .

L'oxalate a été préparé par précipitation avec l'acide oxalique d'une dissolution d'azotate de praséodyme.

6700-6400	Abs.	term.	4936	0	n.
6048	0	lgf.	4860	0	n.
5945-5862	4	Bdc.	4834	6	lgl, NV.
5945	4	n.	4697	0	lgf.
5907	6	Bdl.	4705	5	lgl (10Å).
5862	4	NV.	4465	8	lgf, lgf (20Å).
5724	0	Bdf.			

Le spectre est peu net ; dans le jaune, la bande est plus étroite que dans les autres composés; par contre, vers le violet se trouvent des bandes très larges et floues.

Comme travaux sur les spectres de réflexion du praséodyme, il faut encore citer, en dehors de Becquerel, ceux de Waegner¹ et de Muthmann et Heramhof² qui ont donné des spectres de réflexion du phosphate de praséodyme. A la vérité, Waegner étudia le phosphate de didyme et publia son spectre de réflexion; Muthmann et Heramhof préparèrent du phosphate de praséodyme qui a présenté le spectre suivant:

5980	forte.	4830	très forte.
5892	très forte.	4686	faible, diffuse.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> A. Waegner, Ber. deutsch. Chem. Ges. 36 (3) 3055, 1903.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Muthmann et Heramhof, VI. Über die Absorptions- und Reflexionsspektren einiger seltener Erden. *Liebig's Annalen*, 1907. Bd 355, S. 172.

L'on pourrait, à propos du praséodyme, reproduire presque toutes les remarques qui ont déià été faites sur le néodyme. Le domaine intéressant d'absorption par réflexion des sels de praséodyme se trouve dans le vert-bleu, entre 5000 et 4400 Å dans le jaune, entre 5900 et 5700 Å, existent quelques lignes ou quelques groupes, mais présentant en général une netteté beaucoup moindre. Comme dans le néodyme, la perte en eau en passant de l'hydrate à l'oxyde déplace le spectre vers le rouge. Le sulfure, le chlorure ont, avec l'oxyde, le caractère commun de s'étendre plus vers le rouge. La présence dans les composés d'un radical acide transporte l'ensemble du spectre vers le violet. En résumé, comme pour les sels de néodyme, la fonction joue, dans le spectre de réflexion, un rôle plus important que l'élément; de celui-ci dépend en gros le domaine où a lieu l'absorption par réflexion, de celui-là dépend la longueur d'onde précise de l'absorption.

Fribourg, octobre 1913.

## REMARQUES

SUR LE

# MÉCANISME DE LA RÉACTION CHIMIQUE

PAR

#### G. BAUME

I. — Au cours de ses belles recherches sur les isomères thermiques, Berthoud a montré qu'en remplaçant dans l'équation de répartition de Maxwell le nombre 3 par la chaleur spécifique à volume constant  $C_v$ , il est possible de retrouver la loi thermodynamique de variation de la concentration de ces isomères en fonction de la température. L'opération nouvelle conduit. ainsi que l'a remarqué Berthoud, à des courbes différentes de répartition des vitesses selon la valeur de  $C_v$  (supposé constant) : le nombre des molécules, dont les vitesses sont très éloignées de la valeur moyenne, diminue quand la capacité calorifique s'élève  $^1$ .

Le calcul montre que les vites es moléculaires s'égalisent très rapidement lorsque  $C_v$  croît : pour une même valeur de l'abcisse  $(T/T_o=3, par \ exemple)$ , les ordonnées rapportées à une même valeur de l'ordonnée maxima (=1) sont égales à 0,1 (environ) pour  $C_v=3$  (argon), — à  $10^{-5}$  pour  $C_v=25$  (alcool méthylique), — à  $10^{-9}$  pour  $C_v=45$  (acétate d'éthyle). — Ce résultat permet de préciser un certain nombre de nos connaissances relatives à la stoechiométrie des fluides, et à la notion de rayonnement. Il est également possible d'appliquer ces données à la cinétique chimique et à l'étude du mécanisme

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Berthoud, J. ch. phys., 9, 352, 1911; 10, 573, 1912; 11, 577, 1913.

des réactions dans les systèmes gazeux et ceux qui leur sont assimilables. Pour ne pas allonger cet exposé, celui-ci sera limité au cas des systèmes irréversibles.

La forme même de l'équation de Maxwell-Berthoud permet de donner une interprétation simple de la vitesse de réaction avec la température. Si cette vitesse est mesurable, c'est que le nombre des molécules actives (que les catalyseurs sélectionnent) est assez faible dans le système considéré : la température moyenne de celui-ci est donc sensiblement différente de celle que possèdent ces molécules actives (si l'on admet que la différence de vitesse seule intervient dans le phénomène). — La discussion du problème montre que :

- $1^{\circ}$ ) L'augmentation du nombre des *molécules actives*, quand la température croît, augmente avec  $C_v$ .
- $2^{\circ}$ ) Les résultats du calcul montrent que la vitesse de réaction doit être souvent doublée ou triplée pour une élévation de température de  $10^{\circ}$  et que cet accroissement est d'autant plus important que  $C_{\sigma}$  est plus grand.
- 3°) Les molécules actives ont une vitesse d'autant plus voisine de la vitesse quadratique moyenne que  $C_{\nu}$  est plus grand.
- $4^{\circ}$  Les substances présentant un fort développement thermique des vitesses ( $C_v$  petit) peuvent réagir de préférence selon le processus atomique (ou plus généralement de dissociation) surtout à haute température ; au contraire, celles dont la chaleur moléculaire  $C_v$  est grande formeront en général des produits d'addition intermédiaires, selon les idées de Kékulé, Van' t'Hoff et Guye (surtout à basse température).
- 5°) Les molécules d'addition ne peuvent, en raison de leur instabilité, être formées que par les molécules à faible vitesse : on ne pourra donc les caractériser expérimentalement qu'à basse température, conditions dans lesquelles le nombre des molécules à petite vitesse est grand.
- II. On peut encore étendre les notions précédentes en faisant intervenir les variations de  $C_v$  avec la température, conformément aux données de la théorie des *quanta*, l'énergie absor-

<sup>1</sup> Berthoud, loc. cit.

bée par une molécule sous forme de  $C_v$  se répartissant en énergie de translation, de rotation et d'oscillation, dont on peut étudier séparément les effets. Ces deux dernières, en général nulles dans les molécules monoatomiques ou à très basse température (zône d'indifférence), doivent varier par quanta, dont l'hypothèse ne semble s'appliquer qu'aux phénomènes périodiques; et il est raisonnable d'attribuer, au moins partiellement, ces discontinuités aux relâchements brusques ou ruptures de liaisons valences), qui réunissent les atomes, et dont le nombre diminue quand la température s'élève. On peut ainsi concevoir un mécanisme simple des transformations chimiques déjà précisées par l'équation de Maxwell-Berthoud : le raisonnement qui en résulte s'applique aisément aux divers cas connus ; il a été limité ici, pour abréger, aux réactions de substitution avec formation d'un produit d'addition intermédiaire.

On sait que l'on admet dans ces dernières l'existence de trois zones bien distinctes (indifférence, addition, substitution). Cinétiquement, les molécules à vitesse faible, mais supérieure à celles de la zone d'indifférence, sont stables par suite du petit nombre de liaisons libérées: celles-ci peuvent donc fixer la molécule d'autres substances en formant un produit d'addition à l'aide des valences que la molécule ne pouvait plus saturer elle-même. La molécule d'addition ainsi formée, amenée (par choc) à une vitesse plus élevée, pourra se dédoubler soit par rupture des liaisons primitives (réaction de substitution), soit par rupture des liaisons reformées (dissociation du produit d'addition), conformément à l'expérience.

Le raisonnement complet montre que les nouvelles hypothèses permettent de retrouver la classification de Guye dans sa discontinuité primitire ; il rend compte en outre aisément des phénomènes réversibles et des propriétés des systèmes dits endothermiques. Les résultats obtenus peuvent être appliqués immédiatement à l'étude des faux équilibres de la forme V = F/R (R étant grand) et de la forme V = F - R, ainsi qu'à la classification des phénomènes catalytiques : ceux-ci reviennent, en

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ph. A. Guye, J. ch. phys., 8, 119, 1910.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Cf. G. Baume, Arch. Sc. phys. et nat., 1912, (4), t. XXXIII.

effet, soit à une sélection simple des molécules actives, soit à un léger apport d'énergie permettant d'atteindre le quantum minimum de transformation (énergie vibratoire et déformation de la molécule), soit à un phénomène chimique avec formation de produits d'addition intermédiaires instables (catalyse chimique).

Ces considérations, qui peuvent être aisément étendues aux divers états de la matière, seront prochainement développées dans un mémoire détaillé.

Genève, novembre 1913.

#### CONSTITUTION

DES

# TRINITRO-P-AMINOPHÉNOLS

ET DES

## TRINITRO-P-ANISIDINES

PAR

#### Frédéric REVERDIN et Raphaël MELDOLA

L'un des deux trinitro-p-aminophénols théoriquement possibles, I et II, a été obtenu pour la première fois en 1906 à l'état de dérivé acétylé <sup>1</sup>, tandis que la base libre a été décrite trois ans plus tard <sup>2</sup>.

La première des trinitro-p-anisidines correspondantes a été préparée en 1909, en nitrant la benzoyl-p-anisidine <sup>3</sup> et la deuxième en 1910 en méthylant le trinitro-p-acétylaminophénol dont il vient d'être question et saponifiant le dérivé acétylé <sup>4</sup>.

L'isomérie des deux trinitro-p-anisidines est démontrée par la différence de leurs points de fusion et de leurs propriétés :

<sup>1</sup> Trans (89), p. 1935.

<sup>2</sup> Meldola et Hay. Trans., 1909 (95), p. 1380.

<sup>3</sup> Reverdin, Arch. Sc. phys. et nat., 1909, t. XXVII, p. 383.

<sup>4</sup> Meldola et Kuntzen, Trans. 1910 (97), p. 444.

Reverdin: dérivé acétylé F. 242°

base libre F. 127-128°

Meldola et Kuntzen: dérivé acétylé F. 194°

base libre F. 138-139°

L'intérêt principal de ces composés trinitrés, réside dans le fait qu'un de leurs groupes « nitro » est extrêmement mobile; cette propriété a été en particulier utilisée, par l'un de nous et ses collaborateurs, pour effectuer une série de synthèses d'imidazols et de leurs dérivés. Ce type de synthèses montre que dans le trinitro-acétylaminophénol et dans la trinitro-acétylanisidine correspondante, F. 194°, le groupe « nitro » mobile est en ortho relativement au groupe « acétamino » et c'est pour cette raison que l'on a toujours supposé que c'est le groupe « nitro » de la position 3 qui est mobile. Des recherches ultérieures dont les résultats seront publiés plus tard ont confirmé cette hypothèse.

Il a été démontré en outre par les auteurs que lorsqu'on diazote la trinitro-p-anisidine de F. 127° c'est aussi le groupe « nitro » placé en position 3 qui est éliminé. Mais d'autre part et d'après les résultats des recherches que nous décrivons dans ce mémoire, nous montrerons que sous l'influence d'agents de décomposition basiques c'est le groupe « nitro » de la position 2 qui est remplacé par divers résidus dans cette même trinitro-p-anisidine ².

Nous sommes donc arrivés à la conclusion générale que dans le trinitro-acétylaminophénol, dans la trinitro-p-anisidine de F. 138-139° et dans son dérivé acétylé de F. 194°, c'est toujours le groupe « nitro » en 3 qui est mobile, tandis que dans la trinitro-p-anisidine isomère de F. 127° c'est le groupe « nitro » en 2 qui est mobile sous l'influence des réactifs basiques et le groupe « nitro » en 3 qui est mobile lors de la diazotation sous l'influence du groupe « diazo » voisin 3.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Trans. 1910 (97), p. 1204.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Voir aussi à ce sujet : Arch. Sc. phys. et nat. 1910, t. XXIX, p. 476.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Fürstenberg est arrivé à une conclusion semblable dans le cas de la trinitro-2-3-5 p-phénétidine. *Thèse* présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève. Genève, 1913. Imprimerie E. Chaulmontet.

La constitution proposée pour ces deux séries de dérivés avait été basée sur des preuves indirectes; on avait été conduit à supposer que le trinitro-acétylaminophénol original était le composé trinitré en 2-3-5 (Formule II).

Quoique nous ayons plusieurs fois résumé ces preuves indirectes dans des communications antérieures, nous croyons devoir le faire encore, car nous allons montrer dans ce mémoire que le composé obtenu en premier lieu était en réalité un dérivé trinitré en 2-3-6 et que la position du troisième groupe « nitro » de la trinitro-p- anisidine doit aussi être modifiée. Il en résulte que la trinitro-p-anisidine de F. 127°, devient le dérivé trinitré 2-3-5, comme cela avait du reste été supposé lors de la découverte de cette substance ¹. malgré que l'on n'eût, à ce moment-là aucune preuve directe à produire.

On peut résumer brièvement, comme suit, les faits qui nous ont conduits à assigner au troisième groupe « nitro » la position 5:

Le diacétyl-p-aminophénol, le nitro-3-diacétyl, le monoacétyl-p-aminophénol et le dinitro-2-3-p-acétylaminophénol <sup>2</sup> four-nissent tous le dérivé trinitré primitif, lorsqu'on pousse la nitration aussi loin que possible et quelles que soient les autres conditions.

D'autre part le dinitro 2-6-p-acétylaminophénol (acide acétyl-isopicramique) n'est pas susceptible d'être transformé en dérivé trinitré qu'elles que soient les conditions de la réaction.

Cette observation a été vérifiée dans de nombreux essais faits en connexion avec ces recherches.

La nitration du diacétyl-p-aminophénol au moyen de l'acide fumant fournit d'abord le dérivé mononitré en 3, puis le dérivé dinitré en 3-5 ³. En nitrant plus énergiquement, au moyen d'un mélange des acides nitrique et sulfurique, on obtient le dérivé trinitré primitivement décrit, d'où il semblait résulter que dans certaines conditions le groupe « nitro » en 5 peut émi-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Arch. Sc. phys. et nat., 1909, t. XXVII, p. 396.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Trans., 1907 (91), p. 1481.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Reverdin et Dresel. Arch. Sc. phys. et nat., 1905, t. XIX, p. 353.

grer à la position 6 ou que la saponification préalable du groupe o-acétyle permet la nitration subséquente du nitro-3-acétylamino-4-phénol, qui fournit dans ce cas, comme on le sait, le dérivé trinitré.

Il paraissait donc évident par ces preuves indirectes que le troisième groupe « nitro » du trinitro-acétylaminophénol devait se trouver en position 5 et qu'il en était de même dans la trinitro-p-anisidine correspondante.

Mais la preuve directe, que nous apportons dans cette communication, que le groupe « nitro » en question occupe en réalité la position 6, nous a incités à chercher à préparer le dérivé trinitré en 2-3-5 qui n'était pas connu. Comme on le verra plus loin, nous avons pu l'obtenir, à l'état de son dérivé acétylé, en nitrant avec certaines précautions le dinitro-3-5-mono ou diacétylamino-phénol.

Les formules corrigées sont donc :

Base libre: F. 145° (déc.)

Dérivé méthoxylé

correspondant: F. 194°

Base libre : inconnue Dérivé méthoxylé correspondant : F. 242°

La très grande mobilité du groupe « nitro » de la position 3, du dérivé trinitré en 2-3-6, provient sans doute du fait que ce groupe se trouve en ortho relativement à l'un des autres groupes « nitro » et en para relativement à l'autre, ce qui est conforme à la règle générale de l'élimination d'un groupe « nitro » dans la diazotation des dinitro-anisidines <sup>1</sup>.

Le fait que l'un des groupes « nitro » est aussi mobile dans la série 2-3-5 est démontré par la facilité avec laquelle la trinitro-2-3-5-p-anisidine réagit avec les bases <sup>2</sup>, mais les conditions qui régissent cette mobilité doivent être soumises à un examen plus approfondi.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Trans. 1906 (89), p. 923 et 1907 (91), p. 1474. — Voir aussi Crossley et Pratt, à propos des trinitro-o-xylènes. Trans. 1913 (103), p. 982.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Arch. Sc. phys. et nat., 1910, t. XXIX, p. 476.

#### Partie expérimentale

#### Constitution de la trinitro-p-anisidine de F. 127°

On a d'abord essayé pour établir, par une preuve directe, la constitution de la trinitro-p-anisidine de F. 127°, d'obtenir le trinitro-aminophénol correspondant par élimination du groupe méthyle. On a, dans ce but, chauffé la substance en tube scellé à 150°, pendant trois heures, avec de l'acide chlorhydrique à 30°, o. On a ainsi obtenu un mélange de produits phénoliques et non phénoliques et d'un composé renfermant du chlore, mais les résultats n'étaient pas assez précis pour élucider la question principale — la position des groupes « nitro »; ils indiquaient seulement que le groupe méthyle est en partie éliminé dans ces conditions et que les produits formés sont dus à des réactions secondaires provoquées elles-mêmes par l'instabilité du trinitroaminophénol.

On a également essayé d'éliminer le groupe « amino » par la méthode habituelle (décomposition du dérivé diazoïque) sans pouvoir tirer une conclusion relative à la constitution de la trinitro-anisidine. On a pu cependant, dans ce cas, isoler certaines substances définies et montrer qu'un groupe « nitro » est éliminé à la diazotation, ce qui confirme le résultat que nous avons fait connaître dans une précédente communication <sup>1</sup>.

Quoique la constitution de ces composés n'ait pas été déterminée, leurs propriétés ont pu en être assez définies pour en permettre une description préliminaire avant de continuer à développer cette partie de nos recherches.

La trinitro-anisidine a été dissoute au bain-marie dans deux parties et demie d'acide sulfurique concentré, puis après avoir refroidi cette solution à  $-5^{\circ}$ , on a introduit du nitrite de soude en poudre et en léger excès relativement à la quantité exigée par la théorie, en remuant et en maintenant le produit en réaction à basse température. On a ensuite coulé le liquide épais ainsi obtenu dans de l'alcool et chauffé au bain-marie jusqu'à

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Trans. 1910. (97), p. 1204.

ce que ce liquide ne donne plus de coloration avec le \beta naphtol en présence de lessive de soude. On a distillé l'alcool, ajouté de l'eau et extrait à l'éther le liquide rendu alcalin par l'addition d'une solution de carbonate de soude. L'éther évaporé laisse un résidu huileux qui n'a pu être ni cristallisé, ni identifié, mais qui constitue très probablement un éther méthylique de trinitro-phénol.

La solution alcaline a été ensuite rendue acide par l'acide chlorhydrique et extraite de nouveau avec de l'éther, qui abandonne sous forme solide et cristalline, le produit principal de la réaction (environ 70 %), lequel se compose de deux substances donnant à l'analyse les mêmes résultats.

La première, celle qui se forme principalement, se dépose de l'eau dans laquelle elle est soluble à chaud, en cristaux jaunebrun, qui après purification, par cristallisation dans le benzène, sont en très jolies aiguilles jaune-paille, de F. 181°.

La seconde, que l'on retire des eaux-mères de la cristallisation dans l'eau et qui est très soluble, se dépose de la solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique en belles aiguilles jaune-citron, de F. 114°.

L'analyse a montré que ces deux combinaisons constituent des éthers monométhyliques de dinitro-dihydroxybenzène:

# C6H2, OH, OCH3, (NO2),

181° 0.1208 gr. Subst. ont donné 13.3 cc. N (18°; 766 mm.) 0.1884 gr. CO2; 0.0349 gr. H2O 0.1303  $Trouv\acute{e}$ Calculé pour C7H6O3N2 39.25 %  $C = 39.28 \, ^{\circ}/_{0}$  $2.80^{-9}/_{0}$  $H = 2.96 \, ^{\circ}/_{\circ}$  $13.08^{-0}/_{0}$  $N = 12.76 \, ^{\circ}/_{0}$ 114° 0.0816 gr. Subst. ont donné 10.2 cc. N (27°; 720 mm.)

Trouvé	Calculé pour $C^7H^3O^3N^2$
$C = 39.25  ^{0}/_{0}$	39.25 %
$H = 2.95  ^{0}/_{0}$	2.80 %

0.1690 gr. CO<sup>2</sup>; 0 0312 gr. H<sup>2</sup>O

 $N = 13.04 \, ^{\circ}/_{\circ}$  $\cdot 13.08^{\circ}/_{\circ}$ 

0.1174

Ces deux produits se comportent exactement de la même manière à la réduction. Ils fournissent des diamines qui possèdent certains des caractères des o-diamines, mais il reste cependant à déterminer si ce sont bien de telles combinaisons.

## Dinitro-4-6-gaïacol au moyen de la trinitro-p-anisidine de F. 127°

Nous avons montré, dans une communication précédente, que dans les composés renfermant un groupe « nitro » mobile, celui-ci peut être remplacé, dans quelques cas, par un groupe « hydroxyle » en faisant bouillir la substance dans une solution d'acétate de soude. Tel est le cas de la trinitro-2-3-6-quinone-diazide (à laquelle on a autrefois attribué la formule d'une trinitro-2-3-5-quinone-diazide ¹ et de la trinitro-p-anisidine de F. 127° ². Le composé obtenu par l'action d'une solution alcoolique d'acétate de soude sur la trinitro-anisidine est une substance phénolique, qui cristallise dans l'alcool méthylique en aiguilles à reflet métallique vert et que l'on obtient aussi parfois sous la forme de lamelles brunes, F. 163-164°. Les propriétés de ce composé et les résultats de l'analyse montrent que nous avons à faire à un éther monométhylique d'un dinitro-dihydroxy-p-aminophénol :

$$NO^2$$
 $OCH^3$ 
 $OH$ 
 $NO^2$ 
 $NH^2$ 

dont la constitution est établie par le fait, qu'après élimination du groupe « amino » il fournit le *dinitro-4-6-gaïacol*.

Il en résulte que dans les conditions indiquées ci-dessus, c'est le groupe « nitro » de la position 2 qui est mobile.

Le sel de baryum du dérivé hydroxylé en question cristallise en aiguilles brunes et renferme 2 aq.

<sup>1</sup> Trans., 1909 (95), p. 1384.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Arch. Sc. phys. et nat., 1910, t. XXIX, p. 481.

 $0.1035~\mathrm{gr.~Subst.}$ ont donné $0.0380~\mathrm{gr.~BaSO^4}$ 

Le dérivé acétylé cristallise en aiguilles jaune pâle de  $F = 134^{\circ}$ .

0.1278 gr. Subst. ont donné 15.5 cc. N (16°; 713 mm.)   

$$Trouv\acute{e}$$
  $Calcul\acute{e}~pour~C^{11}H^{12}O^8N^3$    
N = 13.19  $^{0}/_{0}$  13.41  $^{0}/_{0}$ 

En décomposant par l'alcool le dérivé diazoïque du composé hydroxylé dont il vient d'être question, nous avons obtenu, comme produit principal, du dinitro-gaïacol de F. 122°, qui a été isolé à l'état pur par l'intermédiaire de son sel de baryum. Celui-ci cristallise en jolies aiguilles jaune-brun et sa solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique laisse déposer le dinitro-gaïacol en aiguilles jaune pâle.

0.1777 gr. Subst. ont donné 0.0643 gr. BaSO<sub>4</sub>

Trouvé Calculé pour  $(C^7H^5O^6N^2)_{\circ}Ba + 4$  aq.

Ba =  $22.40^{\circ}/_{\circ}$  21.62  $^{\circ}/_{\circ}$ 

Composé de F. 122°. (Dinitro-gaïacol):

Le *dinitro-gaïacol* obtenu a été identifié avec la combinaison correspondant à la formule :

non seulement par le F. du mélange avec le même dérivé préparé par une autre méthode (nitration de l'acétyl-gaïacol), mais encore par sa transformation en dérivés connus. Il a en effet fourni par déméthylation, en le chauffant en tube scellé, pendant trois heures, à 145-150°, avec de l'acide chlorhydrique à 30°, la dinitro-3-5-pyrocatéchine, cristallisée en aiguilles jaunes, F. à 164°, dont la constitution a été établie par Nietzki et Moll¹.

On a obtenu en outre, par méthylation du sel d'argent du dinitro-gaïacol, au moyen de l'iodure de méthyle, l'éther diméthylique (dinitrovératrol) correspondant, F. à 101°. Grâce à l'obligeance de M. le Dr Blanksma. ce composé a pu être identifié avec celui que ce savant avait obtenu en traitant le trinitro-2-3-5-anisol, en solution dans l'alcool méthylique, par le méthylate de sodium <sup>2</sup>.

Il résulte donc de ces faits que la trinitro-p-anisidine de  $F.127^\circ$ , dont il a été question plus haut, et son dérivé hydroxylé, doivent correspondre aux formules suivantes et que c'est par conséquent le groupe « nitro » voisin du groupe « méthoxy » qui est mobile.

Synthèses effectuées avec la trinitro-2-3-5-p-anisidine

La mobilité du groupe « nitro » de la position 2 est également mise en évidence par la facilité avec laquelle se forment des produits de substitution par l'action des bases sur la trinitro-2-3-5-p-anisidine.

Nous décrirons quelques-uns des composés ainsi obtenus :

Dinitro-3-5-diamino-2-4-anisol. — Lorsqu'on fait réagir, à la température du bain-marie, l'ammoniaque alcoolique sur une solution également alcoolique de trinitro-p-anisidine, il se dépose, au bout de peu de temps, un précipité rougeâtre, qui après avoir été filtré et cristallisé dans l'alcool, ou dans l'acide acétique, dans lesquels il est difficilement soluble, est en petits cristaux rouge-violet, f. vers 250°; ce composé constitue le dini-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ber. der Deutsch. chem. Ges., 1893 (26), p. 2183.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Rec. trav. chim. des Pays-Bas, 1904 (23), p. 112.

tro-3-5-diamino-2-4-anisol qui a déjà été décrit par divers auteurs 1.

0.1707 gr. Subst. ont donné 35.8 cc. N (18°; 762 mm.)  $Trouv\acute{e}$   $Calcul\acute{e}~pour~C^7H^8O^5N^4$   $N=24.18~^0/_0$   $24.56~^0/_0$ 

Il fournit par acétylation, au moyen de l'anhydride acétique additionné d'une goutte d'acide sulfurique concentré, un dérivé diacétylé, cristallisant dans le nitrobenzène ou dans l'alcool, dans lequel il est peu soluble, en petites aiguilles blanches, F. au-dessus de 260°.

0.1631 gr. Subst. ont donné 24.9 cc. N (17°; 759 mm.)  $Trouv\acute{e}$   $Calcul\acute{e}~pour~C^{11}H^{12}O^7N^4$  N = 17.61  $^{\rm o}/_{\rm o}$  17.94  $^{\rm o}/_{\rm o}$ 

La diamine ci-dessus soumise à la diazotation, dans les conditions indiquées précédemment, ne se diazote (ou plus exactement ne se tétrazote) que très incomplètement, cependant le produit de la réaction après ébullition avec de l'alcool et séparation de la diamine non attaquée, a fourni une petite quantité d'un éther méthylique de dinitrophénol, qui cristallise en jolies aiguilles orange, F. à 104° et qui a pu être identifié avec le dinitro-3-5-anisol.

Dinitro-3-5-méthylamino-2-amino-4-anisol. — Ce composé, F. à 199-200°, et que nous avons déjà eu l'occasion de décrire ², se forme par l'action de la monométhylamine sur la trinitrop-anisidine en solution alcoolique.

Lorsqu'on élimine de cette combinaison, le groupe « amino » par la méthode habituelle, on obtient le *dinitro-3-5-méthyl-amino-2-anisol* en jolies aiguilles rouges, F. à 167-168°. Ce dérivé a été préparé, en premier lieu, par Grimaux et Lefèvre ³, puis par Blanksma ⁴, en traitant le trinitro-2-3-5-anisol par une solution alcoolique de méthylamine, sa constitution avait été

Nietzki et Kurtanacker. Ber. der Deutsch. chem. Ges, t. 25 (1892), p. 282; Blanksma. Rec. trav. chim. des Pays-Bas, t. 24 (1905), p. 315. Voir aussi Tiemann et Matsmoto. Ber. der Deutsch. chem. Ges., t. 9 (1876), p. 937 et t. 11 (1878), p. 122.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Arch. Sc. phys. et nat., 1910, t. XXIX, p. 481.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Bull. Soc. chim. de Paris (3), t. 6, 1891, p. 415.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Rec. trav. chim. des Pays-Bas, 1904 (23), p. 112.

établie précédemment par van Romburgh . La combinaison que nous avons obtenue nous-mêmes a pu être identifiée avec celle qui a été préparée par la méthode de Grimaux et Lefèvre.

La formation de cette substance ainsi que celle de l'éther méthylique du dinitrophénol, dont il vient d'être question, est une nouvelle confirmation de la formule qui doit être dorénavant attribuée à la trinitro-p-anisidine de F. 127°.

Le schéma suivant rend compte des diverses transformations qui conduisent à cette conclusion :

Nous décrirons encore parmi les produits de substitution de la trinitro-p-anisidine, F. à 127°, le dinitro-3-5-amino-4-méthoxy-1-phénoxy-2-benzène. Ce composé prend naissance lorsqu'on chauffe simplement au bain-marie pendant une heure, une partie de trinitro-p-anisidine en solution dans quatre parties d'acide phénique. Après avoir éliminé l'excès de phénol par ébullition avec de l'eau ou par traitement du produit de la réaction avec une solution de carbonate de soude, on obtient la nouvelle combinaison par cristallisation dans l'alcool sous la forme de belles aiguilles prismatiques rouges, F. à 178-179° ou

<sup>1</sup> C. R., 1891 (113), p. 505-508.

N. B. — Les recherches sur les produits de transformation de la trinitro-p-anisidine, F. 127°, pour la préparation de laquelle l'un des auteurs (F. R.) a trouvé un procédé permettant de l'obtenir avec un rendement de 60 % de la théorie, sont continuées à Genève avec l'aide de M. M. Bosshard. Celui-ci a eu l'obligeance de préparer, sur nos indications, les quantités de trinitro-p-anisidine nécessaires pour ce travail et nous nous faisons un plaisir de le remercier à cette place.

par cristallisation dans le benzène en petits cristaux prismatiques rouge-orange; on l'obtient aussi en paillettes brunes.

0.1556 gr. Subst. ont donné 0.2930 gr. 
$$CO^2$$
; 0.0540 gr.  $H^2O$  0.1254 — — 15.8 cc.  $N$  (19.5°; 718 mm.)

Trouvé Calculé pour  $C^{13}H^{11}O^6N^3$ 
 $C = 51.35 \%_0$   $51.14 \%_0$ 
 $H = 3.85 \%_0$   $3.01 \%_0$ 
 $N = 13.56 \%_0$   $13.77 \%_0$ 

Constitution du trinitroaminophénol et de la trinitro-p-anisidine corsespondante, F. à 138-139°

Il est prouvé indirectement par ce qui précède, que les trois groupes « nitro » de ces deux composés doivent occuper les positions 2-3-6, puisqu'il ne peut exister théoriquement que deux trinitro-p-anisidines, mais deux preuves plus directes ont pu être obtenues en comparant soigneusement le trinitro-phénol préparé par la décomposition au moyen de l'alcool du dérivé diazoïque du trinitro-aminophénol <sup>2</sup> avec un composé déjà connu et dont la constitution avait été établie.

Le trinitro-phénol dont il s'agit avait été obtenu s sous la forme d'aiguilles jaunes, F. à 119-120° et avait été considéré par nous, par le fait des preuves qui semblaient exister alors, comme étant le trinitro-2-3-5-phénol lequel n'avait pas encore été décrit jusque là.

Mais Henriques a préparé autrefois un trinitro-phénol (γ) dont le F. est très voisin de celui que nous avions obtenu nousmêmes et ce composé était indiqué comme possédant ses trois groupes « nitro » en 2-3-6 5. En essayant de préparer ce composé par la méthode indiquée par Henriques, nous n'avons obtenu que des résultats très médiocres au point de vue du

<sup>&#</sup>x27; Le trinitro-2-3 6-p-acétylaminophénol donne lui aussi des éthers phénoliques avec les phénols et les phénates; nous poursuivons l'étude de ces composés.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Trans., 1909 (95), p. 1382.

<sup>3</sup> Loc. cit.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Ann., 1882 (215), p. 332.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Beilstein's Handbuch, t. 2, p. 692.

rendement, à cause de la difficulté de préparation, par nitration du m-nitrophénol, des dinitro-2-3 et 2-5 phénols nécessaires<sup>4</sup>.

Mais nous avons trouvé que le dinitro-2-3-p-aminophénol, décrit dans une communication précédente <sup>2</sup>, fournit le dinitro-2-3-phénol, avec un rendement presque quantitatif, lorsqu'on fait bouillir le sulfate de diazonium de ce composé avec de l'alcool absolu.

Le dinitro-phénol ainsi préparé a été nitré, suivant les indications d'Henriques, puis transformé en sel de baryum qui a été extrait par l'alcool et purifié; en traitant ce sel par l'acide chlorhydrique étendu, nous avons obtenu un trinitro-phénol du même point de fusion (119-120°) que celui que nous avions préparé en partant du trinitro-p-aminophénol par décomposition de son dérivé diazoïque, le mélange des deux composés fondait à la même température.

Les produits d'addition avec le naphtalène fondaient aussi à la même température (100-101°) et leur mélange de même.

Les groupes « nitro » occupant dans ce trinitro-phénol les positions 2-3-6, il en résulte que le trinitro-p-aminophénol et la trinitro-p-anisidine appartiennent à la même série de composés.

### Trinitro-2 3 5-p-acétylaminophénol et ses dérivés

Une étude critique des produits de la nitration du diacétylp-aminophénol, obtenus en faisant varier les conditions de la réaction, nous a conduits aux conclusions indiquées dans la première partie de ce travail <sup>3</sup>.

Comme nous avons trouvé que les trois groupes « nitro » de la trinitro-p-anisidine de F. 127° se trouvaient en position 2-3-5, il paraissait probable que le trinitro-p-aminophénol correspon-

Il est indispensable, lorsqu'on nitre le diacétyl-p-aminophénol dans le but de préparer du dinitro-3-5-acétylaminophénol, d'employer un acide nitrique de la plus forte concentration, sinon il se forme en outre une

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bantlin. Ber., 1875 (8), p. 21, et 1878 (11), p. 2104.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Trans., 1907 (91), p. 1481.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> On a constaté que la formation apparente du trinitro-2-3-6-p-acétylaminophénol à partir du dinitro-3-5-p-acétylaminophénol était due à la présence du nitro-3-p-acétylaminophénol dans le produit soumis à une nitration ultérieure.

dant ou son dérivé acétylé, pourrait être obtenu par nitration subséquente du dinitro-3-5-p-acétyl (ou diacétyl-) aminophénol. En effet, nous sommes arrivés à la suite d'une série d'essais faits avec le mono- et le diacétyl-dinitro-3-5-aminophénol, à découvrir le trinitro-2-3-5-p-acétylaminophénol. Il se forme, lorsqu'on nitre le dérivé monoacétylé à basse température (0°) avec de l'acide nitrique fumant ou de préférence, lorsqu'on nitre le dérivé acétylé à 0° avec un mélange d'acides nitrique et sulfurique.

Cette opération étant assez délicate, nous allons la décrire en détail :

On dissout, aussi rapidement que possible, le dérivé diacétylé dans un mélange, maintenu à 0°, de parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré, dans la proportion de 1 gr. de produit pour 8 cc. du mélange des acides. On laisse reposer pendant dix minutes environ et on coule sur de la glace. Il se dépose lentement un précipité que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau.

Il est préférable de n'opérer que sur des quantités de deux grammes à la fois; avec de plus grandes quantités, les difficultés causées par une nitration trop énergique ou trop faible s'accentuent.

Si on laisse reposer trop longtemps, la réaction est dépassée et tout le produit est perdu. La quantité de glace employée doit être aussi réduite que possible, pour éviter des pertes, car le produit obtenu est soluble dans l'eau.

Après cristallisation répétée dans l'acide acétique cristallisable, le produit se présente sous la forme de lamelles brillantes, jaune-ocre, de F. 191-195° (décomposition). Il est très soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, assez soluble dans l'eau

certaine quantité du dérivé mononitré et celui-ci fournit, par nitration subséquente au moyen des acides sulfurique et nitrique, du trinitro-2-3-6-p-acétylaminophénol.

Le dérivé dinitré en 3-5 qui a servi pour nos recherches a été préparé par nitration énergique du dibenzoyl-p-aminophénol, le produit après avoir été saponifié par l'acide sulfurique a été acétylé ensuite et ce procédé nous a donné de meilleurs résultats que la nitration directe du diacétyl-p-aminophénol.

bouillante; dans ce dernier cas, la dissolution est probablement accompagné d'hydrolyse (désacétylation). Il est doué des propriétés d'un phénol et se dissout dans la solution de carbonate de soude. Il retient facilement de l'acide acétique, de telle sorte que la substance doit être séchée à 110 avant d'être soumise à l'analyse, pour obtenir de bons résultats.

L'étude de ce composé trinitré n'a pas encore été complétée et il sera nécessaire de le soumettre à de nouvelles investigations pour déterminer la position du groupe « nitro » mobile. Sa constitution est établie par le fait que la trinitro-p-anisidine obtenue en méthylant le sel d'argent du trinitro-p-acétylamino-phénol et hydrolysant le produit de la réaction, est identique à la trinitro-2-3-5-p-anisidine de F. 127-128°. Les dérivés acétylés des deux composés sont également identiques (F. 242°).

En terminant, nous tenons à remercier M. W.-F. Hollely pour son aide pendant toute la durée de ce travail, ainsi que M. R.-O. Bishop qui nous a rendu des services en faisant quelques analyses.

Nous remercions encore une fois M. M. Bosshard, dont nous avons mentionné les contributions spéciales dans la partie expérimentale de ce travail.

Londres. City and Guilds of London Technical College Finsbury. Genève. Laboratoire de chimie organique de l'Université.

#### SUR LA

# EUNICELLA VERRUCOSA (PALL.)

PAR

#### Th. STUDER

Communication faite à la Section de botanique de la Société helvétique des sciences naturelles, le 10 septembre 1913 à Frauenfeld

Cette espèce, très répandue dans les mers européennes, depuis les côtes de l'Angleterre et de la Bretagne jusque dans la Méditerranée se trouve fréquente près de Roscoff dans des profondeurs de 30 m. environ. Sur le même fond et dans le même filet on pêche des colonies coloriées d'un rouge orange intense et des blanches. Outre la coloration on n'aperçoit aucune différence entre les deux formes, ni dans la structure des parties molles, ni dans la forme et l'arrangement des sclerites. Seulement la forme blanche se trouvait envahie de zooxanthelles, de petites cellules jaunes pendant que la forme rouge en était libre.

La matière colorante de la dernière forme est attachée à des petites gouttes d'huile répandues dans les parties molles du polypier. On les trouve dans une couche de l'ectoderme du cœnenchyme et des calyces, pas dans l'ectoderme des polypes rétractiles qui sont incolores, dans tout l'intoderme, aussi dans la couche externe du stomodaeum des polypes. Les sclerites sont incolores comme la mesogloca. En conséquence la couleur des colonies sèches dont les parties molles sont détruites, est blanche ainsi qu'il est alors impossible de distinguer les deux variétés. La couleur rouge perd de son intensité sous l'influence de la lumière, elle se dissout dans l'alcool qui devient jaune, elle reste intacte sous l'influence d'acides dilués et d'alcalins,

l'acide nitrique concentré transforme, avant de détruire les tissus entièrement, la couleur rouge en bleu intense, une réaction très passagère d'ailleurs. Ces propriétés montrent que nous avons affaire à un lipochromide, spécialement à la Carotine. On connaît l'existence de la Carotine dans beaucoup d'animaux aquatiques. On la trouve sous certaines conditions, surtout chez les Hydres, des Entomostracés, des vers dans les lacs alpins et des montagnes rocheuses, mais aussi dans les habitants de la mer, surtout dans certaines profondeurs chez des crustacés, Annelides, Ascidies, Polypiers, Spongiaires et leurs larves. Quelquefois la matière colorante se trouve chez les mêmes habitants de l'eau douce seulement en hiver et disparaît en été, ou dans de certains hauts niveaux pour s'évanouir quand on les transporte dans la plaine. On en a conclu que la carotine s'associait à une température basse et qu'elle avait la propriété d'augmenter le pouvoir de résorption de la chaleur. (Brehm), d'autres faits font présumer que cette matière colorante aide à l'absorption de l'oxygène. On la trouve surtout dans les parties du corps où la vitalité est la plus intense et le besoin d'oxygène le plus urgent, dans le corps des larves, dans des organes de respiration, appendices branchiales des annelides, pied de mollusques, etc., chez des animaux qui vivent dans des eaux pauvres en plantes vertes, comme sur les hautes montagnes, où il y a exigence d'oxygène, de même dans les salines où les quelques crustacés qui les habitent sont coloriés en rouge, aussi chez des animaux séssiles qui vivent à une certaine profondeur où le changement de l'eau environnante se fait lentement et l'oxygène se fait rare.

C'était surtout Mereskofsky (C. R. Ac. Sc. Paris 1881, p. 1029) qui montrait que les teintes rouges, qu'il désigne sous le nom de Tétronerythrine, sont extrêmement répandues chez les animaux marins et qu'elles se trouvent surtout dans les parties du corps qui sont en contact immédiat avec l'eau environnante. Il lui attribue le rôle de l'hémoglobine du sang des vertébrés, elle sert surtout à la respiration cutanée; où elle manque leur rôle peut être adopté par des algues commenseaux qui se logent dans les tissus et qui ont la faculté de produire de l'oxygène. Ainsi Geddes (Proceed. Roy. Soc. Edimbourg, 1881-82, p. 377)

a démontré que les petites algues unicellulaires à couleur jaune, qui se trouvent fréquents dans les tissus de différentes animaux marins, les zooxanthelles, produisent de l'oxygène comme les plantes vertes et peuvent pourvoir les animaux qu'ils habitent du gaz respiratoire.

Mereskovsky et Geddes attirent l'attention sur les deux formes de la Gorgonia verrucosa, d'ont l'une non coloriée est remplie de Zooxanthelles. La fréquence de ces algues dans la forme blanche de cette gorgone a aussi été relevée par von Koch dans sa description des Gorgonides du Golfe de Naples. On peut en conclure que la variété rouge est la forme normale et la blanche seulement une aberration produite par l'invasion de zooxanthelles.

L'espèce Gorgonia verrucosa fut établie par Pallas en 1766 et adoptée par Linné dans la 12° édition du Systema naturæ. La diagnose ainsi que les références à des descriptions et reproductions antérieures montrent que sous ce nom il n'est pas compris une espèce dans le sens moderne, même pas dans le sens de Linné, mais un nom collectif qui comprend différentes espèces d'un aspect semblable, mais de structure différente. C'était seulement Cavolini, en 1785, et Esper, en 1791, qui fixaient sous ce nom une espèce bien établie et reconnaissable par de bonnes descriptions et des reproductions artistiques.

Les écrivains suivants se rapportent toujours en traitant de la Gorgonia verrucosa à ces deux auteurs. Seulement il se trouve dans leurs descriptions une différence. Les uns : Esper, Bertoloni, Lamarck, Milne Edwards indiquent comme couleur le blanc, les autres, qui se sont surtout occupés d'échantillons frais, Cavolini, Delle Chiaje, Lamouroux, Johnston, Sars le rouge ou l'orange. Naccari et Couch indiquent deux variétés, une blanche et une rouge. v. Koch, qui trouvait les deux variétés dans le Golfe de Naples, tranche la question de la couleur dans ce sens, qu'il fait deux espèces des deux variétés: la rouge qu'il désigne sous le nom de Gorgonia Cavolini von Koch, la blanche conserve le nom de G. verrucosa Pall. La dernière se distinguerait encore par des branches plus grêles et plus longues et des verrues moins proéminentes, aussi l'époque de reproduction différerait entre les deux espèces. Dans quelques

formes blanches j'ai trouvé les différences mentionnées par von Koch, d'autres étaient tout à fait semblables aux échantillons rouges. D'après ce qui est démontré ici, je ne peux pas admettre la vue de von Koch, nous avons, au contraire, affaire à une seule espèce, dont des colonies se trouvent souvent envahies par des zooxanthelles et qui perdent par conséquent leur teinte rouge. L'espèce se nommera alors : Eunicella verrucosa (Pallas emend. Cavolini), coloration jaune orange à rouge minium, dans l'état sec ou par suite de l'invasion de zooxanthelles blanches.

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

FAITES AUX

# FORTIFICATIONS DE SAINT-MAURICE

PENDANT L'ANNÉE 1912

# RÉSUMÉ ANNUEL

PAR

### Raoul GAUTIER

Directeur de l'Observatoire de Genève

ET

### Henri DUAIME

(Suite et fin 1)

## IV. Humidité de l'air

Les tableaux XI et XII fournissent, pour Savatan et pour Dailly et pour les treize mois, les saisons et l'année: d'abord les valeurs moyennes de la fraction de saturation aux heures des trois observations diurnes, puis la valeur de la fraction de saturation moyenne, enfin les minima et les maxima absolus. Lorsque le maximum correspond à la saturation complète, le nombre des cas de saturation est indiqué. Une dernière colonne fournit, par symétrie avec les tableaux analogues des résumés pour Genève et le Grand Saint-Bernard, la fréquence relative de la saturation.

La fraction de saturation est, en 1912 comme c'est le cas en général, sensiblement plus faible en moyenne à Dailly qu'à Savatan. Elle est d'ailleurs notablement plus élevée aux deux stations, que l'année précédente.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archives, octobre 1913.

463

Période	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyen*	Minim. absolu	Maxim. absolu	Fréques ce relative de la satur tion
Déc. 1911	67	67	73	69	20	100 13 fois	0.139
Janv. 1912.	72	70	77	73	29		0.183
	66	53					
Février	71	62	60	63	24		0.057
Mars	72	51	65	66	28	100 11 n	0.118
Avril	75		58	60	26		0.056
Mai	75 79	56	64	65	29	100 12 »	0.129
Juin		61	64	68	32	100 11 »	0.122
Juillet	76	65	68	70	46	100 4 n	0.043
Août	80	66	75	73	41	100 12 »	0.129
Septembre.	82	<u>მ</u> 5	71	73	29	100 7 »	0.078
Octobre	85	72	83	80	31	100 23 v	0.247
Novembre.	72	64	70	68	22	100 10 »	0.111
Décembre.	74	69	74	72	22	100 21 »	0.226
Hiver	69	64	70	67	20	100 35 fois	0.128
Printemps.	73	56	62	64	26	100 28 »	0.101
Eté	79	64	69	71	32	100 27 »	0.098
Automne	80	67	75	74	22	100 40 v	0.147
Année mét.	75	63	69	69	20	100 130 fois	0.118
Année civ.	75	63	69	69	22	100 138 a	0.125

XII. Fraction de saturation en  $^{o}/_{o}$ . DAILLY (1253m), 1912.

Période	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyen*	Minim. absolu	Maxim. absolu	Fréquence relative de la saturation
Déc. 1911	l l <b>4</b> 9	43	45	45	6	100 11 tois	0.118
Janv. 1912.		53	56	56	10	100 19 »	0.204
Février		43	48	48	5	100 15 »	0.172
Mars	61	51	58	57	13	100 14 »	0.151
Avril		44	52	52	14	100 11 »	0.122
Mai		50	58	56	5	100 20 »	0.215
Juin	68	55	60	61	20	100 12 »	0.133
Juillet	60	55	53	56	22	100 5	0.054
Août	65	57	61	61	15	100 14	0.151
Septembre.	79	61	72	70	17	100 23 »	0.256
Octobre	69	53	66	63	10	100 21 »	0.226
Novembre.	61	54	58	58	10	100 11 »	0.122
Décembre .	74	69	74	72	22	100 20 »	0.215
Hiver	53	46	50	50	5	100 45 fois	0 165
Printemps.	61	49	56	55	. 5	100 45 »	0 164
Eté	64	56	58	59	15	100 31 3	0.112
Automne	69	56	65	64	10	100 55 »	0.201
Année mét.	62	52	E7	= ~	5	100 100 6.1.	0.130
			57	57		100 176 fois	0.160
Année civ.	63	53	59	58	5	100 185 »	0.168

La variation annuelle est toujours un peu dissemblable entre les deux stations. Tandis que le minimum principal est en avril à Savatan, et le maximum principal en octobre, nous trouvons le minimum principal en décembre 1911 à Dailly et un second minimum accusé en février. Celui d'avril existe aussi, mais est moins marqué. Quant aux maxima, on en constate un en septembre et un autre, qui est le plus fort, en décembre 1912.

Les cas de grande sécheresse de l'air sont fréquents à Dailly. Quant aux cas de saturation complète, ils sont un peu plus fréquents que durant l'année chaude de 1911, et il y en a, comme toujours, plus à Dailly qu'à Savatan.

### V. Nébulosité

Dans le Tableau XIII, la nébulosité, aux trois stations où elle est observée, est indiquée de deux manières différentes : 1° par les nombres de jours clairs, peu nuageux, très nuageux et couverts, ces désignations correspondant aux valeurs moyennes de la nébulosité diurne comprises entre les limites : 0,0 et 2,5, 2,5 et 5,0, 5,0 et 7,5, 7,5 et 10,0; 2° par la valeur moyenne de la nébulosité de chaque période, ces valeurs moyennes étant d'ailleurs déduites des valeurs de la nébulosité des différents jours, fournies dans les tableaux mensuels.

Comme on pouvait s'y attendre pour cette année médiocre et humide, la nébulosité est plus élevée que la moyenne aux trois stations et, ainsi qu'on le constate en général, plus forte à Dailly qu'aux deux stations inférieures. A Dailly il n'y a que les mois d'avril et de décembre 1912 qui aient une nébulosité inférieure à la moyenne de 10 ans. Aux deux stations inférieures, il en est de même pour le mois de mai. Le printemps a été, de beaucoup, la saison la plus claire, et les plus nuageuses ont été l'été et l'automne. C'est le mois d'août qui est le plus nébuleux, non seulement au point de vue relatif, mais même au point de vue absolu, sauf à Lavey où c'est décembre 1911.

Le Tableau XIV donne la statistique des jours de brouillard aux quatre stations. Les nombres qui y figurent comprennent les jours où le brouillard a été noté pendant une partie de la journée ou pendant tout le jour. Ce dernier cas est rare et n'a

XIII. Nébulosité, 1912.

	AUX FO	RTIFICATIONS DE SAINT-MAURICE	400
	Nebulosité Moyenne		6.0
	Jours	23.34 23.34 23.38 4 23	159
DAILLY	Jours très nuagenx	1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	66
	Jours peu nuageux	10 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 00 0	61 67
	Jours	66 66 66 66 66 66 66 66 66 66 67 83 83 82 83 83 84 84 84 84 84 84 84 84 84 84 84 84 84	98
	Nébulosite Moyenne	0.000044000000000000000000000000000000	5.7
	Jours	83 3 4 5 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	141
SAVATAN	Jours très nuageux	104040101011111	63
	Jours peu nuageux	100 100 100 100 100 100 100 100 100 100	83
	Jours	0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	79
	Jours Nébulosité couverts Moyenne	ಎಂದುಗಳಗಳಗಳನಗೆ ಎಂದರು ಹಿಂದಲ್ಲಿ ಬೆಂದುಗಳಗಳಗಳ ಬೆಳೆಗಳಿಗೆ ಬೆಳೆಗಳಿಗೆ ಬೆಳೆಗಳಿಗೆ ಬೆಳೆಗಳಿಗೆ ಬೆಳೆಗಳಿಗೆ ಬೆಳೆಗಳಿಗೆ ಬೆಳೆಗಳಿಗೆ ಬೆಳೆಗಳಿಗೆ ಬೆಳೆಗಳಿಗೆ	5.7
	Jours	84.98.88.59.41. 11.8.88.88.88.88.88.88.88.88.88.88.88.88	139
LAVEY	Jours très nuageux	8470 F 8 8 8 8 9 9 7 9 7 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	67
	Jours pen nuageux	10 11 11 11 11 10 10 10 10 11 11 11 11 1	78
	Jours	38401100008007088 6088	88
	Ректоры	Dec. 1911. Janv. 1912. Fewrier Mars Mai Juin Juinet Septembre. Octobre. Novembre. Décembre. Hiver. Frintemps	Année civ.

XIV. Nombre de jours de brouillard en 1912.

Période	Lavey	Savatan	Dailly	Aiguille
				1
Décembre 1911	1	1	3	3
Janvier 1912	3	o o	2	2
Février	()	0	-4	7
Mars	0	2	1	9
Avril	0	0	1	4
Mai	0	2	2	9
Juin	0	1.	1	8
Juillet	()	0	0	U
Août	1	2	0	0
Septembre	4	1	8	8
Octobre	()	7	9	5
Novembre	1	4	2	3
Décembre	-1	3	0	0
Année météorologique	10	26	33	58
Année civile	13	28	30	55

été constaté, en 1912, que 6 fois à Dailly et 5 fois à l'Aiguille, en septembre et octobre.

Si l'on compare les quatre stations entre elles, on trouve que le nombre de jours de brouillard est faible à Lavey au fond de la vallée et augmente avec la hauteur. Le maximum se constate naturellement à l'Aiguille et, cette année, il y a partout plus de cas de brouillard qu'en 1911.

# VI. Pluie et neige

Le tableau XV contient le relevé de tout ce qui concerne les précipitations atmosphériques dans leur ensemble, hauteur d'eau tombée et nombre des jours de précipitations, d'après les chiffres des tableaux mensuels.

L'année 1911 avait été très chaude et plutôt sèche; 1912 est une année pluvieuse qui, comme nous le disions au début, est à peu près au même niveau d'humidité que 1905, mais moins pluvieuse cependant que 1910.

Cette année, de nouveau, l'augmentation de la quantité de pluie avec la hauteur est réalisée, et il en résulte que l'excédent de pluie de l'Aiguille (tableau XX) est très fort, parce que la moyenne de 10 ans pour cette station était certainement trop faible comme nous l'avons reconnu plusieurs fois.

XV. Précipitations atmosphériques dans l'année 1912.

Période	Haute	eur d'eau t	ombée en	mm.		lombre e préci		
	Lavey	Savatan	Dailly	Aiguille	Lavey (430 <sup>m</sup> )	Savatan (671™)	Dailly (1250 <sup>m</sup> )	Aiguille (4446 m.)
Déc. 1911	114.6	105.9	104.7	108.1	13	12	15	16
Janv. 1912	30.1	42.4	46.7	41.6	5	5	8	8
Février	63.3	57.9	57.2	61.1	10	12	13	13
Mars	106.6	113.5	115.2	115.1	18	16	22	22
Avril	49.8	49.7	79.5	78.2	10	8	12	12
Mai	86.5	102.3	116.2	118.8	12	13	18	18
Juin	147.8	156.1	174.3	176.5	16	16	21	21
Juillet	90.6	96.0	105.2	104.8	15	15	15	15
Août	181.3	187.3	197.2	184.9	21	19	22	22
Septembre	38.6	46.4	44.7	43.2	5	7	10	10
Octobre	172.1	186.7	178.0	185.7	12	12	16	16
Novembre	58.2	53.0	53.9	69.5	10	8	12	12
Décembre	37.1	42.3	38.6	38.3	8	9	10	10
Hiver	208.0	206.2	208.6	210.8	28	29	36	37
Printemps	242.9	265.5	310.9	312.1	40	37	52	52
Etė	419 7	439.4	476.7	466.2	52	50	58	58
Automne	268.9	286.1	276.6	298.4	27	27	38	38
Année mét	1139.5	1197.2	1272.8	1287.5	147	143	184	185
Année civile.	1062.0	1133.6	1206.7	1217.7	142	140	179	179

Le mois le plus sec est janvier au point de vue absolu, sauf à Dailly où c'est plutôt septembre. Au point de vue relatif c'est avril pour les deux stations inférieures et septembre pour les deux stations supérieures. Les mois les plus humides sont août et octobre, au point de vue absolu, et octobre en tous cas au point de vue relatif.

Pour le nombre des jours de pluie nous trouvons, comme pour la hauteur de pluie, une augmentation à mesure que l'on monte. Si l'on néglige, pour les quatre stations de Saint-Maurice, comme pour Genève et le Grand Saint-Bernard, les jours où il est tombé moins d'un millimètre d'eau, on trouve, pour les jours de pluie bien caractérisée, les chiffres suivants qui sont, en somme, assez concordants pour toutes les stations et qui sont, cette année, intermédiaires entre ceux de 1910 et de 1911; ils se rapprochent de ceux de 1905.

Station Altitude	Genève (406°)	Lavey $(430^{\rm m})$	Savatan (671 <sup>m</sup> )	Dailly (1250°)	Aiguille (1446 <sup>m</sup> )	St-Bernard (2476°)
Année météorol.	127	121	125	131	148	149
Année civile	116	116	121	123	142	144

Le tableau XVI donne les totaux des hauteurs de neige mesurées aux quatre stations, ainsi que le nombre des jours de neige. Comme il est naturel, la quantité de neige croît régulièrement avec la hauteur. En 1912 la neige a fait sa dernière apparition en février à Lavey, en avril à Savatan et en mai aux deux stations supérieures. Elle a reparu en octobre aux deux

XVI. Neige dans l'année 1912.

	Haute	ur de ne	ige en cer	ntimètres	Nom	bre de j	ours de	neige
Période	Lavey Cm.	Savatan em.	Dailly em.	Aiguille em.	Lavey	Saratan	Dailly	Aiguille
Décembre 1911 Janvier 1912 Février Mars Avril Mai Octobre Novembre Décembre	3 2	$ \begin{array}{c c} 6 \\ 1 \\ 21 \\ \hline 2 \\ \hline  \\ \hline  \\ 7 \\ 5 \end{array} $	54 16 43 45 41 1  36 51 9	85 24 74 72 57 1  54 81 18	- 2 - - - - 1	2 1 3 - 1 - 	11 4 8 9 4 1  6 11 5	14 5 10 12 6 1  6 11 7
Hiver	3 -	$\begin{bmatrix} 28 \\ \frac{2}{7} \\ -\frac{7}{7} \end{bmatrix}$	$\frac{113}{87}$ $\frac{87}{87}$	183 130 — 135	2	$\begin{bmatrix} 6\\1\\-4 \end{bmatrix}$	$\frac{23}{14}$ $\frac{17}{17}$	$\frac{29}{19}$
Année mét Année civile	3 5	37 36	287 242	448 381	2	11	54 48	65 58

XVII. Nombre de jours où la neige a persisté sur le sol en 1912.

Période	Lavey	Savatan	Dailly	Aiguille
Décembre 1911	3 - 1	4 1 4 - 1	16 4 10 9 5	23 17 12 14 9
Octobre	1	5 2	5 21 17	5 24 21
Année météorologique Année civile	6	15 13	71 72	106 104

stations supérieures, en novembre à Savatan et en décembre à Lavey.

Enfin si l'on fait le relevé du temps pendant lequel la neige a séjourné sur le sol, on trouve les chiffres contenus dans le tableau XVII. L'hiver 1911-1912 n'a pas été froid, et la neige n'a pas persisté un mois de suite sur le sol aux forts de Saint-Maurice.

Le nombre des *jours d'orage* observés aux forts est donné dans le petit *tableau XVIII*; il comprend tout ceux qui ont été notés à l'une ou à l'autre des quatre stations. Il y en a de nouveau peu, l'été n'ayant pas été chaud.

XVIII. Jours d'orage en 1912.

Mai																	
Juin													٠				2
Juillet																	5
Août			 														2

Les observations du fæhn ont continué en 1912 aux quatre stations. Les indications des observateurs correspondent à des coups de vent violents venant du sud et accompagnés d'une hausse de la température et d'une diminution de la valeur de la fraction de saturation. Nous les avons classés par mois et par stations, et les chiffres sont donnés au tableau XIX.

XIX. Nombre de jours de fæhn en 1912.

PÉRIODE	Lavey	Savatan	Dailly	Aiguille
Décembre 1911	1	1	2	2
Janvier 1912	ĩ	î	ĩ	1
Février	3	3	3	3
Mars	1	1	_	-
Avril	2	2	2	2
Mai	1	1	1	1
Juin		_	_	
Juillet	_		_	<u> </u>
Août			_	
Septembre	2	2	2	
Octobre	3	3	3	3
Novembre	2	2	i 2	2
Décembre		_	_	_
Année météorologique	16	16	16	14
» civile	15	15	14	12

XX. Ecarts de 1912 par rapport aux moyennes de 10 ans (1898-1907).

	Aiguille	+ 1 + + 1 + + + + 1 + + 1	+ 2 + 7 + 16 + 1	+50 +30
Nombre de jours	Dailly	+ 1 + + 1 + + 1 + + 1 4 4 1 0 0 0 0 0 0 0 1 1 1 1	+ 1 + 15 + 15 0	+31 +15
Nombre	Savatan	+   + + +       + + +	- 1 +12 - 7	0 +
FATJONS	Lavey	+1 +11+++1 11 W40.070 W W W W & & & = = = 9	- 1 - 2 - 13 - 13	იი + 1
Précipitations Hauteur d'eau tombée	Lavey   Savatan Dailly   Aiguille Lavey	55.9 + 47.5 + 40.9 + 53.1 2.5 - 8.1 - 9.3 + 10.3 31.2 - 17.2 - 18.0 - 13.7 45.5 - 44.4 - 32.0 - 6.2 12.1 + 26.5 + 31.2 + 46.6 63.6 + 70.9 + 76.6 + 88.9 63.6 + 72.8 + 72.4 + 70.0 68.9 - 23.9 - 40.2 - 35.7 91.4 + 103.5 + 86.5 + 107.8 61.1 + 0.6 - 1.6 + 29.1 21.6 - 16.1 - 25.2 - 16.7	22.2 + 22.2 + 13.6 + 49.7 1.6 + 25.7 + 36.2 + 91.8 129 2 +143.4 +145.5 +165.1 67.9 + 80.2 + 44.7 +101.2	+217.7 +271 5 +240.0 +407.8 +133.5 +200.7 +163.2 +329.0
ŢĚ	Dailly	+++++++++++++++++++++++++++++++++++++++	+ + + + + + + + + + + + + + + + + + + +	+ 1.3 + 1.0
Nébulosité	Lavey Savatan	++++  +++++		+ 0.6 + 0.8 + 0.4 + 0.6
Pression atmosphérique	Savatan Dailly	+ 1.04 + 0.58 + 1.04 + 0.58 + 1.25 + 1.30 + 1.85 + 1.80 + 1.88 + 1.92 - 0.11 - 0.29 - 0.11 - 0.29 + 0.51 - 0.11 + 0.51 + 0.65 + 0.51 + 0.65	+ 1.80 + 1.82 - 1.10 - 1.26 + 0.72 + 0.13	0.09 - + 0.37
Température	Savatan Dailly	+ 2.96 + 2.55 + 1.45 + 1.26 + 1.84 + 4.55 + 2.57 + 2.74 + 2.57 + 2.74 + 1.72 + 1.73 + 1.72 + 1.73 + 1.72 + 1.73 + 1.55 - 1.15 + 2.15 - 6.08 + 1.75 + 2.74 + 1.55 + 1.55 + 1.55 + 1.55 + 1.75 + 3.53 + 1.76 + 3.53 + 1.76 + 3.53	+ 3 05 + 2.75 + 1.24 + 1.26 - 1.93 - 1.81 - 3 31 - 3.82	$\begin{vmatrix} -0.27 & -0.42 \\ -0.36 & -0.40 \end{vmatrix}$
Période		Décembre 1911. Janvier 1912. Février Maris Aviil. Mai Juinet Soptembre Octobre, Novembre	Hiver Printemps Eté Automne	Année météorol. – Année civile

Les nombres de ce tableau sont à peine supérieurs à ceux de 1911 et ils sont par conséquent, comme ceux-ci, inférieurs à ceux des années antérieures. Le maximum de fréquence est, cette année, en février et en octobre.

### VII. Ecarts

Le tableau XX contient le relevé des écarts entre les chiffres des tableaux I, II, VII, VIII, XIII et XV et ceux des tableaux I, III, V, VI et VII « des moyennes de 10 ans pour les éléments météorologiques observés aux fortifications de Saint-Maurice <sup>1</sup> ». Ces écarts ont été déterminés pour la température et la pression atmosphérique à Savatan et à Dailly, pour la nébulosité aux trois stations inférieures et pour les précipitations atmosphériques aux quatre stations.

Ce tableau donne donc, en chiffres et plus en détail, quelquesunes des indications qui sont fournies dans le texte des paragraphes précédents. Nous rappelons que les moyennes auxquelles nous avons rapporté les observations de 1912 comme celle de 1908 à 1911, ne sont que des moyennes de *dix années;* les écarts que nous donnons n'ont donc qu'une valeur relative et sont loin d'avoir une signification absolue.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Archives, t. XXVIII, p. 274, septembre 1909.

# COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

# SOCIÉTÉ DE PHYSIQUE ET D'HISTOIRE NATURELLE DE GENÈVE

### Séance du 2 octobre 1913

J. Briquet. Sur la déhiscence des calices capsulaires chez les capparidacées.

J. Briquet. — Sur la déhiscence des calices capsulaires chez les Capparidacées.

L'auteur entend par calices capsulaires les calices à pièces concrescentes dont les lobes, dents ou pièces sont conniventes ou soudées au sommet de facon à former un corps fermé, creux, qui renferme les autres organes floraux. Pour mettre ceux-ci en liberté il faut forcément que les calices fermés présentent des phénomènes de déhiscence comparables à ceux des fruits capsulaires. Suivant que le calice se forme très tôt et s'ouvre à l'anthèse pour laisser éclore la corolle et les organes sexuels, ou qu'il se forme tard pour mettre à nu à la maturité le fruit, on distingue entre les calices capsulaires précoces et tardifs. Tous ceux que présente la famille des Capparidacées sont du type précoce. Ils se répartissent en trois groupes selon que la déhiscence est folliculaire (Stubelia, Beloncita) légumineuse (Steriphoma et Morisonia) pyxidaire ou (Thylschium). Dans les deux premiers groupes le mécanisme de la déhiscence résulte d'un simple rétrécissement de la paroi calicinale dans le plan de déhiscence. Au contraire, chez les Thylachium il y a formation d'un méristème de déhiscence spécial. Nulle part il n'y a formation d'un périderme cicatriciel. Enfin, le calice présente, dans le genre Thytachium, le phénomène très curieux d'une double circoncision. L'auteur termine cette communication sur un sujet encore très peu connu en parlant des propriétés biologiques des calices capsulaires des Capparidacées.

### Séance du 6 Novembre

J. Briquet. Carpologie comparée et fénestration siliculaire des Thysanocarpes. — Ed. Sarasin et Th. Tommasina, Contribution à l'étude de l'effet Volta à l'aide de l'émanation radioactive. — R. Chodat. Monographies d'algues en cultures pures.

J. Briquet. Carpologie comparée et fénestration siliculaire

des Thysanocarpes. Note préliminaire.

Les Thysanocarpus sont des Crucifères annuelles du versant pacifique des Etats-Unis, à silicules discoïdes rarement concaves, indétriscentes, uniséminées, à aile d'organisation variable, souvent pourvue de perforations. Les affinités de ce genre extrêmement curieux ont été interprétées diversement : les uns le rapprochent des Clypeola de l'ancien monde et le placent parmi les Isatidées (Bentham et Hooker) ou parmi les Alyssinées (Watson, v. Hayek), les autres l'éloignent des Clypeola et le placent parmi les Hespéridées-Capsellinées (Prantl).

Une monographie du genre Clypeola, actuellement en préparation, nous a obligé, pour tirer au clair ces questions d'affinités, à effectuer une étude carpologique détaillée des Thysanocarpus. Cette étude était d'autant plus nécessaire que la fénestration des silicules n'a jamais fait l'objet d'un examen approfondi. Prantl et M. v. Hayek admettent cependant que les perforations de la silicule sont dues au fait que l'aile se développe en crénaux marginaux qui se soudent incomplètement les uns avec les autres par les flancs. Nous avons étudié les trois groupes spécifiques polymorphes T. curvipes Hook., T. laciniatus Nutt. et T. radians Benth.; un quatrième groupe, celui du T. conchaliferus Greene a dû être provisoirement laissé de côté faute de matériaux.

La semence renfermée dans la silicule ne fait saillie que d'un seul côté, de sorte que le fruit est plan-convexe dans la partie occupée par la semence; on est ainsi amené à reconnaître dans la silicule vue de face les régions suivantes: Au centre, se trouve le disque (discus) plus ou moins épais et opaque; le disque est entouré par l'aile (ala) membraneuse et diaphane. A l'intérieur du disque, il convient de distinguer deux régions. La région centrale correspond à la partie de la cavité siliculaire effectivement occupée par la semence: elle fait saillie unilatéralement comme un verre de montre; c'est le séminaire (seminarium). Le séminaire est séparé de l'aile par l'auréole (aureola), correspondant à la portion du disque non occupée par la semence. La caractéristique

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Le séminaire correspond donc à ce que nous avions appelé disque, et l'auréole à ce que nous avions appelé rayon chez les Clypéoles. Voy.

de la silicule des *Thysanocarpus* consiste dans la présence de rayons (radii) qui partent de l'auréole et traversent l'aile sans en atteindre le bord.

Le disque ne présente chez les trois espèces que des différences de second ordre, il est pourvu d'un réseau de nervures anastomosées, découpant des aréoles polygonales. C'est surtout l'aile qui offre selon les espèces des modifications fort intéressantes. Chez le T. radiatus, l'aile est aussi large que le disque; les rayons sont étroits, lancéolés, disposés comme les rayons d'une roue et s'arrêtent brusquement à quelque distance du bord de l'aile, laissant ainsi un champ marginal coloré en rose vif. Dans le groupe du T. laciniatus, l'aile est subentière, comme chez le T. radiatus, ou crénelée; les rayons se résolvent presque dès la base en une série de flammules divergeant en éventail, s'éteignant bien avant d'atteindre le bord de l'aile lequel est entier ou crénelé. Enfin, dans le groupe du T. carvipes, les rayons sont larges et courts et se résolvent en flammules à une grande distance du bord de l'aile, laquelle est régulièrement crénelée. Les champs qui séparent les rayons les uns des autres, ou dans lesquels s'étalent les flammules, sont membraneux. Imperforés chez le T. radiatus, rarement perforés chez le T. laciniatus, ils sont pourvus très fréquemment de fenêtres elliptiques dans le groupe du T. curvipes.

Quelques renseignements histologiques empruntés au T. curvipes orienteront sur les tissus qui constituent les diverses parties
du péricarpe. L'épicarpe porte des poils tantôt abondants, tantôt
rares, unicellulaires, simples et allongés; il est toujours stomatifère. Le mésocarpe se compose sous l'épicarpe d'un chlorenchyme
microcytique, à éléments serrés, fort de 2-4 assises. Au-dessous se
trouvent deux zones fibreuses. Dans l'externe les stéréides sont
orientées parallèlement à l'épicarpe et au diamètre transversal du
fruit. Dans l'interne les stéréides sont orientées à peu près parallèlement au grand axe du fruit. Ce croisement de fibres donne
naturellement une très grande résistance à cette partie du péricarpe. L'endocarpe est formé d'éléments tabulaires, très allongés
transversalement, à parois radiales minces, à parois internes et

Briquet, Carpologie comparée des Clypéoles (Actes soc. helv. sc. nat. 95° sess., 1912, II p. 215-218). Nous abandonnons notre terminologie de 1912, parce que le terme de disque est employé depuis longtemps pour désigner la partie de la silicule cernée par l'aile et que l'expression de rayon a été appliquée dès l'origine chez les Thysanocarpus pour désigner les bras opaques qui traversent l'aile. Indépendamment du grave inconvénient qu'il y a toujours à modifier le sens primitif d'un terme, il est évident que l'expression de disque est extrêmement commode pour caractériser touté la région du séminaire et de son auréole.

externes très épaisses. Le système libéro-ligneux, disposé ainsi qu'il a été dit en nervures anatomosées, circule dans la zone fibreuse extérieure. Dans les rayons, les fibres sont disposées perpendiculairement aux marges, et dans la région ou les rayons se résolvent en flammules, elles s'écartent les unes des autres en profondeur, déterminant la formation d'une véritable chambre aérifère.

Les champs interradiaux sont occupés entièrement entre les deux épidermes par un parenchyme épais d'une ou deux assises, à éléments polygonaux incolores serrés. Partout ce parenchyme est continu au début. Chez les formes à silicule imperforée, les éléments du parenchyme se divisent normalement en suivant le développements de l'aile. Cependant les éléments situés au fond des golfes qui séparent les rayons ont une tendance à rester en arrière dans leur développement, par rapport à leurs voisins. Cette tendance est si marquée chez les individus à silicules perforées, et le retard finit par être si accentué, qu'il aboutit à une déchirure en forme de fente, située sur la bissectrice des champs interradiaires et au fond de ces derniers, à une grande distance de la marge de l'aile. Cette fente s'élargit et s'arrondit ensuite au fur et à mesure que les rayons s'allongent et s'écartent les uns des autres. Il n'y a pas ou très peu de destruction de tissus au cours de la fénestration.

A aucun moment et dans aucun cas il n'y a genèse d'ailettes isolées qui se souderaient ultérieurement par leurs bords latéraux extrêmes, comme l'ont admis Prantl et M. v. Hayek. Le processus est exactement inverse, et n'est pas sans présenter quelques analogies avec le mécanisme de la perforation des feuilles chez les Aracus-Monstéroïdées.

Les silicules des *Thysanocarpus* sont adaptées à la dissémination par le vent, l'aile jouant un rôle auxiliaire comme voilure. La fénestration n'a pas de rôle biologique et doit être envisagée comme un accident morphologique dont le caractère héréditaire n'a pas encore été vérifié expérimentalement.

Quant aux affinités, il n'y a aucun doute: elles ne sauraient être cherchées ailleurs qu'auprès du genre Clypeola, soit de son équivalent américain le genre Athysanus. On peut dire que les principales différences qui séparent les Thysanocarpus des Clypeola sont, pour l'appareil végétatif, l'absence de poils étoilés; dans la fleur, l'absence d'appendices staminaux; et, pour le fruit, une auréole poussant des rayons dans l'aile. Les trois genres Clypeola, Athysanus et Thysanocarpus sont d'incontestables Alyssées. On sait que M. de Hayek a distingué, au sein de cette tribu, une sous-tribu des Drabinées, distincte des Alyssinées par la structure du septum, et dans laquelle il place, entre autres, les trois genres Clypeola, Athysanus et Thysanocarpus. Or, dans ces trois groupes il n'y a pas de septum! Plutôt que de supposer un

caractère dans un organe absent, nous préférons grouper ces trois genres en une sous-tribu Clypeolinae<sup>1</sup>, caractérisée en première ligne par les silicules uniloculaire, indéhiscentes, uniséminées et dépourvues de septum.

Ed. Sarasin et Th. Tommasina. — Contribution à l'étude de l'effet Volta à l'aide de l'émanation radioactive.

Depuis la présentation de notre Note à la dernière séance du 3 juillet « Constatation d'un phénomène semblable à l'effet Volta à l'aide la radioactivité induite » nous avons poursuivi nos recherches et nous venons d'établir un fait qui nous semble apporter une nouvelle confirmation de l'existence réelle de cet état spécial électrique des métaux, qui d'après Volta doit être considéré comme un état électrospécifique constitutionnel.

Dans notre communication précédente nous avons montré à l'aide des diagrammes, obtenus avec nos mesures, comment se comportent par rapport au signe de la charge de l'électromètre les cloches métalliques radioactivées elles-mêmes, ou contenant une doublure faite d'une feuille métallique activée, la cloche constituant l'enceinte close dans laquelle est placée une grille ou un écran troué recouvrant la tige isolée de l'électromètre. Comme on l'a vu, l'effet Volta se manifeste très nettement dès que la surface activée et l'écran ne sont pas du même métal et que les deux métaux se trouvent aux plus extrèmes opposées de la série Volta, Nous venons de faire la constatation qu'il n'est pas nécessaire que l'enceinte ou la feuille métallique qu'on y introduit soit radioactivée, mais qu'il suffit qu'on ait versé dans l'enceinte de l'émanation gazeuse du radium, obtenue à part dans une autre cloche. Nous avons en outre reconnu que le métal de cette dernière ne joue aucun rôle dans le phénomène étudié. C'est le métal de la paroi interne de l'enceinte, qui renferme l'écran et le champ de l'électromètre, qui agit sur la décharge de ce dernier produite par l'émanation radioactive.

Cette action qui modifie la rapidité de la décharge avec une valeur qui change selon le signe de la charge que l'on donne à l'électromètre, ne modifie donc pas seulement l'intensité ou l'ionisation du champ, mais, comme nous l'avons déclaré déjà dans notre Note précédente, elle doit modifier la vitesse ou le nombre des ions positifs dans un cas, de celui des ions négatifs ou des électrons dans l'autre, ou peut-être les deux en sens contraire simultanément. Or, comme dans notre constatation actuelle nous

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Clypeolinae Brig. (= tribus Clypeoleae Coss.) subtribus Alyssearum, a Drabinis et Alyssinis differt silicula uniloculari, indéhiscente, uniscminali absentiaque septi.

n'avons plus de surface active par radioactivité induite, mais seulement de l'émanation transvasée, le phénomène en se produisant encore, bien que plus faiblement, on y voit la confirmation, que nous avons indiquée au début, de l'existence nécessaire d'un état électrospécifique actif, tel que le suppose la théorie de Volta.

Même le fait, que le métal de la cloche dans laquelle on produit l'émanation ne joue aucun rôle, peut-être envisagé comme une démonstration expérimentale que l'effet Volta ne modifie pas l'émanation pendant sa production, de façon qu'il ne doit certainement agir que sur la modification du champ due à l'émanation et dans le sens indiqué. L'action a lieu entre les deux surfaces de métal différent, celle de la cloche et celle de l'écran troué, qui doivent, comme on sait, être reliées au sol ou l'une à l'autre.

Voilà pourquoi nous avons cru devoir faire suivre cette courte communication à la précédente en attendant que nous puissions élucider davantage le sujet par des observations ultérieures.

M. Chodat fait hommage à la Société de physique d'histoire naturelle d'un volume intitulé Monographies d'algues en cultures pures. Cet ouvrage qui a paru dans les « Beiträge zur Kryptogamen Flora der Schweiz » est accompagné de 9 planches de photographies, en trois cultures, représentant un certain nombre des algues expérimentées. Il y a aussi 24 figures dans le texte.

L'idée directrice de l'ouvrage est la suivante : isoler par la méthode des cultures pures les algues, de manière à posséder réellement des unités systématiques non équivoques. A l'aspect hypothétique des algalogues classificateurs il oppose l'espèce positive. Comme ces plantes inférieures ont souvent une gamme de variation fluctuante énorme, l'observateur ne peut reconnaître dans la nature ce qui appartient à un cycle évolutif; il est toujours exposé à commettre des erreurs graves. L'auteur montre par l'exemple des Scenedesmus et des Chloulla que tous les auteurs se sont trompés, en croyant pouvoir se fier à leur jugement. Seule la méthode de sélection permet de connaître les espèces positives. Il y a là une réforme urgente à accomplir en algologie; il n'est plus permis désormais de parler d'adaptation et de variations sans avoir au préalable trié hors des mélanges qui sont dans les étangs les unités systématiques réelles. Malgré de nombreuses études basées sur des cultures qui ont déjà été commencées en 1896, l'auteur n'a vu aucun cas de mutation. Une fois triées les algues conservent indéfiniment leur caractère tant individuel que social. L'apparence des cultures est tout aussi caractéristique de l'espèce que les signes morphologiques cellulaires.

M. Chodat montre ensuite le parti qu'on peut tirer des expériences faites avec ce matériel pur. Il cite en passant une étude

faite à partir de trexoses et d'alcools polyatomiques de laquelle il résulte que pour ces saines algues la morphologie culturale et cellulaire marchent de pair avec l'affinité stéreochimique des matières nutritives employées.

Dans une autre partie l'auteur s'est efforcé de séparer d'un même genre de lichens les gonidiens. Pour le moment, il semble que chaque lichen, chaque espèce de lichen puisse posséder une gonidie spécifique. Mais il faudra attendre des investigations plus étendues avant de pouvoir affirmer que mycète spécifique et algue spécifique sont liés en une symbiose obligatoire.

Quoiqu'il en soit le résultat est que le nombre des espèces de gonidées est beaucoup plus grand qu'on ne le supposait jusqu'à présent.

Enfin le travail se termine par une étude critique de la systématique des algues et plus particulièrement par une critique du système de Wille.

# COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

# SOCIÉTÉ VAUDOISE DES SCIENCES NATURELLES

### Séance du 21 mai 1913

G. von Weisse. La phénolase. — M. Lugeon et M<sup>mo</sup> E. Jérémie. Sur la présence de bandes calcaires dans la partie suisse du massif des Aiguilles Rouges. — P.-L. Mercanton La constitution de l'atmosphère terrestre d'après les plus récents documents parus.

M. G. von Weisse résume quelques travaux de M. A. Bach, de Genève, qui prouvent que la phénolase, tout en étant un véritable ferment d'oxydation, ne peut être considéré comme ferment spécifique, car elle active l'oxydation d'un grand nombre de phénols. Cette réaction est toutefois sujette à certaines conditions, en particulier à l'acidité et à la présence de différents sels neutres, conditions qui varient d'un substratum à l'autre. Il ressort des travaux de M. Bach que les phénolases spécifiques (indophénolase, orcinase, etc.) ne sont autre chose que la phénolase mélangée à des substances étrangères, et que ces dernières ne modifient pas l'activité du ferment, mais qu'elles modifient l'oxydalité du substratum. Le mécanisme de cette action est encore obscur, on pourrait supposer que les acider ou les sels forment des combinaisons avec des phénols en solution aqueuse. A ce sujet, M. von Weisse a fait une série de mesures de conductivité électrique des soleils à différentes concentrations et contenant des proportions variables de phénols et de sels. Les courbes de conductivité démontrent cependant qu'il ne peut y être question ni de combinaison chimique. ni d'absorption. Par contre le potentiel de réduction de solution de phénols est influencé par des sels. M. von Weisse s'occupe actuellement de l'étude de ces phénomènes.

M. M. Lugeon et M<sup>me</sup> E. Jérémie. Sur la présence de bandes calcaires dans la partie suisse du massif des Aiguilles-Rouges.

Le massif des Aiguilles-Rouges constitue une des unités hercyniennes de la chaîne alpine. Les schistes cristallins, en général très redressés, supportent en discordance le Carbonifère stéphanien. Des venues granitiques coupent ici et là les vieilles roches d'aspect archéen. Il semble qu'un vaste batholite règne sous tout le massif. Une des apophyses considérables est connue depuis longtemps dans les environs de Vallorcine. Ailleurs se rencontrent de nombreux filons aplitiques. Mais dans ce grand ensemble existent ça et là des calcaires

signalés par quelques auteurs.

Saussure mentionne de ces roches au bas du sentier d'Alesse (rive droite du Rhône); Fournet découvre plus tard des calcaires à idocrase entre Martigny et Vernayaz; Gerlach indique un autre affleurement à Itroz, dans la profonde coupure transversale du Trient, enfin Renevier décrit un quatrième gisement au-dessus de Branson (rive droite du Rhône). Nous avons pu retrouver, souvent avec beaucoup de difficultés, ces quatre gisements, mais l'étude que nous avons entreprise nous a révélé d'une part d'autres affleurements, et d'autre part nous avons cherché à connaître quelle était l'influence que les roches ignées pouvaient avoir eue sur ces roches sédimentaires.

Les nouveaux affleurements reconnus s'alignent avec les anciens selon quatre bandes parallèles à la direction moyenne des schistes cristallins.

1° Un affleurement situé sur le sentier de la Forclaz à Arpille

jalonne une bande méridionale.

2º Une longue bande qui paraît ininterrompue et que nous avons suivie sur quatre kilomètres commence à Itroz et paraît devoir se joindre avec t'affleurement découvert par Fournet.

3º Deux affleurements alignés selon la direction des schistes cristallins dans les hauteurs qui dominent la rive droite du Rhône fixent la position d'une nouvelle bande.

4º Enfin l'affleurement du sentier d'Alesse serait l'amorce d'une

bande septentrionale.

Ces bandes calcaires sont d'épaisseur variables. La plupart ne forment que des lentilles très étirées, celle d'Alesse n'a que trois mètres d'épaisseur, celle qui domine Branson cinq mètres. Seule celle d'Itroz est moins laminée, sa puissance peut dépasser vingtsix mètres.

En général, ces affleurements sont constitués par une alternance de bancs calcaires et de roches cristallines. A Itroz, on peut compter quatre bancs calcaires, neuf sur le sentier d'Alesse.

Ces calcaires sont en général laminés, marmorisés. Pour le moment, nous nous sommes contentés d'examiner leur composition minéralogique, laissant pour une note plus détaillée ce que nous montrera leur composition chimique et les transformations endomorphiques des roches éruptives encaissantes.

Dans ces gisements, du moins pour trois d'entre eux, la roche métamorphisée sédimentaire est en contact avec une aplite très riche en quartz. Les minéraux métamorphiques de ces marbres sont en général peu abondants et avec quelques différences individuelles pour chaque gisement. Nous avons reconnus : diopside, phlogopite, graphite, quartz, idocrase, orthose, sphène, grenat.

L'idocrase est incolore, négative. Elle se présente en grains ar-

rondis très petits. Au-dessus du sentier d'Alesse elle est développée en grands cristaux de forme irrégulière, brisés et imprégnés de calcite. Ici elle a parfois une structure poecilitique englobant les petits grains ronds des grenats. Le grenat rose grossulaire se rencontre dans cette roche sous forme de grands cristaux irréguliers, également brisés et imprégnés de calcite. Le graphite forme de petits grains ou des lamelles hexagonales à bords arrondis. Le sphène est rouge, polychroïque, possédant très souvent la forme typique en toit.

Plus rarement on rencontre des plagioclases acides, des chlo-

rites (pennine et delessite), trémolite et zoïzite.

Tous ces minéraux sont répartis ordinairement sans aucun ordre apparent parmi les plages de calcite aux macles polysynthétiques, mais parfois ils forment des bandes, et si elles sont riches en graphite, le calcaire passe à une variété rubanée (Itroz).

Le fort écrasement des calcaires se traduit dans la structure cataclastique: les plages de calcite nagent dans les menus débris de ce même minéral; les quartz ont une extinction onduleuse, et dans les calcaires étirés ils sont également étirés, allongés dans le

sens de l'écoulement.

De ces faits, révélés par l'examen sur place et par l'étude au microscope, on peut conclure à une contemporanéité des marbres et des schistes cristallins qui séparent et accompagnent leurs bancs, sans que l'on puisse préciser l'âge autrement que de dire

qu'ils sont anté-carbonifères.

Mais un fait important paraît découler de l'alignement remarquable de ces bandes et lentilles sédimentaires. Jusqu'à ce jour, les essais de subdivision tectonique de l'immense masse monoclinale de schistes cristallins du massif des Aiguilles-Rouges ne pouvait se baser sur aucun argument plausible. La similitude de ces bancs calcaires les uns avec les autres, nous autorise à croire qu'ils appartiennent à la même formation et il y a des probabilités que ces bandes représentent des noyaux synclinaux. Les quatre bandes découvertes à ce jour limiteraient cinq anticlinaux de ce tronçon de la vieille chaîne.

Enfin, la présence de minéraux de contact dans ces marbres nous montre qu'ils sont plus anciens que la montée des roches

ignées qui ont injecté le massif dans son ensemble.

Ainsi peu à peu se précise la nature encore bien obscure de ces fragments de la chaîne hercynienne comprise dans les Alpes.

M. P.-L. Mercanton fait une intéressante conférence sur la constitution de l'atmosphère terrestre d'après les plus récents documents parus.

# BULLETIN SCIENTIFIQUE

### CHIMIE

Jean Piccard. De l'autoxydation des sels chromeux. (Ber. d. D. Chem. Ges. 46. (1913) 2477-2486; Munich.)

L'auteur a observé que le chlorate et le sulfate chromeux, qui donnent avec l'oxygène atmosphérique, pour ainsi dire immédiatement, des sels chromiques, produisent aussi — si l'oxygène se trouve dès le commencement de la réaction en excès — une petite quantité d'un corps très oxydant. Ce corps n'est autre chose que de l'acide chromique. L'auteur s'est demandé si cet acide chromique est le premier corps formé par l'oxydation des sels chromeux ou s'il n'est pas plutôt formé par transformation secondaire d'un oxyde primaire. Cette seconde supposition a été confirmée: le corps produit primitivement par l'oxydation des sels chromeux, a d'autres propriétés que l'acide chromique. Il en diffère surtout par son pouvoir oxydant bien supérieur.

Le nouveau corps oxyde par exemple l'iodure de potassium en solution presque neutre tandis que l'acide chromique ne l'oxyde qu'en solution très acide ou beaucoup plus concentrée. De la quantité mise en liberté, l'auteur déduit pour le nouveau corps le degré d'oxydation  $\text{CrO}_2$  et il donne comme formule possible  $(\text{HO})_2$   $\text{Cr} - \text{O} - \text{O} - \text{Cr} (\text{OH})_2$ .

Il ne peut toutefois pas être question d'isoler ce nouveau corps qui, en quelques minutes déjà, se décompose; il produit à côté de sels d'oxyde chromique non seulement de l'acide chromique, mais aussi un autre corps qui, à son tour, donne par décomposition de l'acide chromique.

Ce nouveau corps, déjà plus stable que le premier, est peut-être un isomère de l'acide chromique, et se transforme ensuite en cet acide:

$$\begin{array}{ccc}
\text{HO} & \text{Cr} & \stackrel{0}{\swarrow} & \longrightarrow & \text{HO} & \text{Cr} & \stackrel{0}{\swarrow} & \\
\text{OH} & & & & & & & & & & \\
\end{array}$$

L'auteur mesure exactement la vitesse de décomposition de ces nouveaux corps et les titre séparément. F. Kehrmann, E. Havas et E. Grandmougin. Contribution à la connaissance des matières colorantes aziniques. (Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 4913, t. 46 p. 2802-2808; laboratoires de chimie organique de l'Université de Lausanne et de l'Ecole de chimie de Mulhouse.)

Les auteurs, en étudiant récemment 1 les bases colorées de la série des azines et des thiazines, ont montré la desmotropie qui paraît exister entre les formes ortho- et para-quinoïdiques; ils se proposaient d'examiner aussi comment se comportaient les sels de ces colorants. Des recherches de même nature faites d'un autre côté, les ont engagés à publier dès à présent le résultat de leurs observations dans la série des azines. On trouve dans leur mémoire l'étude de la succession des réactions colorées que fournissent les sels d'un certain nombre de colorants aziniques lorsqu'on ajoute à leur solution alcoolique de l'acide sulfurique en plus ou moins grande quantité, susceptible de provoquer des changements de coloration; on y trouve également des observations spectroscopiques. Les résultats des expériences sont consignés dans une tabelle que nous ne pouvons reproduire ici, ce qui nous contraints à renvoyer le lecteur au travail original dans lequel il trouvera aussi les conclusions que l'on peut tirer des observations réunies dans la dite tabelle.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Voir Arch. Sc. phys. et nat., t. 36, 1913, p. 294.

# MESURES DU COURANT ÉLECTRIQUE

# PASSANT DE L'ATMOSPHÈRE A LA TERRE

faites chaque jour à Fribourg, à 2 h. 30 du soir par M. le prof. Gockel

### OCTOBRE 1913

Date	λ	λ+	$\begin{matrix} q_2 = \\ \lambda + /\lambda - \end{matrix}$	P.G.	Courant	
1	105	128	1.22	95	74	couvert, calme
2	193	188	0.97	76	96	» »
3	86	108	1.26	115	74	»
4		_	_	_	i —	pluie
5	_	_		_		»
6	91	105	1.16	132	97	couvert
7	54	70	1.28	152	63	» brumeu <b>x</b>
8		_		_	_	pluie
9	179	172	0.96	119	139	clair
10	117	145	1.24	108	95	»
11	72	94	1.31	< 50	-	pluie faible
12	150	156	1.04	104	105	nuageux, calme
13	83	78	0.94	111	60	brumeux
14	86		1.10	121	73	»
15	77	80	1.04	144	75	couvert, nébuleux
16	89	100	1.13	111	69	» »
17	120	126	1.05	124	102	»
18	128	136	1.06	101	89	brumeux
19	_				_	nébuleux
20	122	139	1.14	102	89	brumeux
21	105	98	0.93	106	71	clair, calme
22	95	113	1.19	97	67	nuageux
23	111	156	1.41	113	101	couvert
24	114	133	1.16	121	195	nuageux, calme
25	115	117	1.01	128	100	clair, »
26	87	88	1.00	135	78	couvert
27	137	183	1.34	82	87	nuageux
28	82	91	1.11	218	126	couvert
29	54	57	1.06	222	82	»
30	38	46	1.21	218	61	» nébuleux
31	107	123	1.15	116	89	nuageux

### Abréviations

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

### FAITES A

# L'OBSERVATOIRE DE GENÈVE

PENDANT LE MOIS

### D'OCTOBRE 1913

- Le 1, pluie dans la nuit, à 5 h. 15 m. et à 7 h. du soir.
  - 2, forte rosée le matin ; pluie depuis 5 h. 30 m. du soir.
  - 3. rosée le matin.
  - 4. pluie dans la nuit, à 7 h. et à 10 h. du matin, à 1 h., 7 h. et à 10 h. du soir.
  - 5, pluie dans la nuit, de 8 h. à 12 h. 30 m. et depuis 5 h. du soir; orage à 4 h. 45 m. du soir.
  - 6, pluie à 4 h., 7 h. et 9 h. du soir.
  - 7, pluie à 7 h. 15 m. et à 9 h. du soir.
  - 8, pluie dans la nuit et jusqu'à 6 h. 45 m. du soir.
- les 9 et 10, forte rosée le matin.
- le 11, forte rosée et brouillard le matin ; pluie à 1 h. du soir.
  - 12, forte rosée le matin.
  - 13, forte rosée le matin; forte bise de 10 h. du matin à 4 h. du soir.
  - 14, forte bise jusqu'à 1 h. du soir.
  - 15, faible rosée le matin; pluie à 7 h. du soir.
  - 17, faible rosée le matin.
  - 18, brouillard le soir.
  - 19. brouillard le matin et le soir.
  - 20, forte rosée le matin ; brouillard à 7 h. du matin et depuis 7 h. du soir.
  - 21, brouillard et forte rosée le matin.
  - 22, rosée le matin ; pluie à 2 h. du soir.
  - 24, rosée le matin et le soir.
- les 25, 26, 27, 28 et 31, rosée le matin.
- le 26, pluie à 12 h. 30 m. et à 3 h. 20 m. du soir.
  - 29, pluie dans la nuit et depuis 6 h. 50 m. du soir.

# GENEVE - OCTOBRE 1913

Jeur	1	Pression	¥	мозрне́в	гмозрижидие 700mm	+ ш				VENT			Z	NÉBULOSITÉ	ITÉ	Durée	PE	PLUIE
Bois	7 h.	1 b.	9 h.	Moyenne 8 Obs.	e Ecart av. la norm.	BAROG Min.	BAROGRAPHE Min.   Max.	7 h.	1 h.	9 h.	Dominan	Dominant Vit. moy.	7 h. 1	b. 9	h. Moy.	d'inso- lation	Hauteur 24 h.	Nombre d'heures
-	mm 30 %	mm c cc	mm	E C	mm	mm	mm						-	-			mm.	
16	96.8	0.22	2.4.2	20.03	ı	22.3	24.7	ENE.	377	NNN.	l var.	2.7	10			4.0	1.4	33
2	0.00	30.1	2.00	96 00		7.4.2	50.00			NZZ.	0 calme	9.0				×.	0.3	7
7	0.00	92.4	4 F. C.	69 69	4 1.50	1.12	23.62	. N. C	0 N.	ESE.	l calme	x.o				5.5	0.5	25
1 10	10.01	10.00	01.5	90.00		20.02	20.02	. 11.00	O ENE.	0 E.	0 calme	š.0		0 10	_	0.0	33.	9
) ·:	51.0	0 . [ 6	99.5	91 65	04.0	0.00	21.3	ESE.	NSS O	NNE.	0 var.	 			_	0.3	25.6	10
7	5 6 6	21.5	19.0	91.31		1002	22.0	NE.	O PARE		NNE.	4.0	<u></u>	-		1.7	2.7	10
· oc	17.0	20.00	9.1.6	90.15	1 1 S	17.0	0.22.0	00 W.	ONNE	OE.	0 calme	?? ·		<u> </u>		9.0	7. 2.	3
0	26.5	26.1	27.5	26.47	2.0	5.25	97.0	000 M	1 00 W	. O. C.		0.4	_ _ _	0	_	0.0	35.4	14
10	27.0	25.9	27.2	26.77	+ 0.20	55.0	97.6	100	NNN N	Sew.	Var.	· · ·	- ت د	9 9	25 -	6) ( G	:	:
11	29.0	29.7	31.9	29.65	+ 3.11	27.6	32.6	SW	ZZZ	SSW	l val.	7 7		> - N 0	<b>→</b> ₹	, → C		
13	33.7	33.5	34.0	33.54	+ 7.03	32.6	34.5	SSW	N	NE.	lyar	5 10	nin-			9.0 0.0	0.0	<b>~</b>
23	34.9	34.0	3.1.6	34.35	+ 7.87	33.5	35.1	SSW.	I NNE.	N	I NNE.	- ×			_	7.5	:	
7	34.4	34.9	35.0	34.66	+ 8.21	34.3	35.4	NNE.	2 NE.	N	ZZZE.	el el	 ) T		-	) {-	:	:
15	0.25	31.2	31.0	31.98	+ 5.56	30.1	34.8	SSW.	I NNE.	SE.	l calme	20.00	×	$\frac{10}{10}$	-	. 0		: -
10	31.3	31.2	33.5	31.54	+ 5.14	30.7	33.3	ENE.	I NNE.	NE.	I NNE I	6.3	10	_	. •0	 		4
77	51.4	30.9	51.4	31.20	68.7	30.2	35	ż	I NNE.	NNN.	1 .N.	6.1	10	0		· 7.		
000	94.0	97.0	30.0	30.00	+ 4.31	29.9	31.4	SW.	. E.		0 calme	0.5	_		_	≎? ?≷		
20	1.80	97.0	0.12	97.60	7.02	20.1	30.2	. S.		. WSS I	0 calme	9.0			7.	9.ç	1.0	
?≀	26.2	53.4	21.5	× 10.	1.00	50.0	0.02	211.		25.	I calme	×. ·	0 ;	8 10		.c.	:	
2.3	20.4	20.4	23.9	21.63	10.1	10.15	0 10	日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日	- 1277	CCM.	L calme	1.0	0,	ж. ж.		% (		
88	27.0	28.6	30.4	28.08	+ 1.83	25.3	30.7	SSW	I NAE.		O var		# (-	) 	<del>-</del> 1 9	કુંદ	Ţ.;	2)
7₹	32.0	31.7	32.0	31.71	+ 5.47	30.08	32.6	SE.	I NNE.	I SW.	I var.	; c	- 01	? ~ T		- sr	:	
0 22 °	0.18	30.0	6.88	30.48	+ 4.33	28.4	32.2	SSE.		I SSW.	ON.	??	- co	$\tilde{r} = 10$	_			
020	0.02	20.2	20.0	26.36	+ 0.15		28° 5	NSS.	1 11.	SSE.	lealme	x.°c	<b>G.</b>			. o.	1.2	?!
7 7 7	000	24.3	24.0	20,33	20.0	23.5	20.02	SSI	LVE.	SSE.	l calme	1.3	6	?? ??		6.6		
000	12.1	17.9	0.01	10.04	10.04	11.2		25.7	NNN I	WNW.	I var.		10	_		3.6	8.0	
÷ 000	30.8	9.06	0.00	99 11	0000	16.4 2.0 2.0 2.0	0.00	W. W.	ONNE.		I var.	က က (	1-	0 10		ઝ. જ≀	3.9	8
:::	27.9	28.1	28.6	27.82	+ 1.66	26.0	28.0 28.0	SSE.	0 7	SE.	0 SSW . 1	0 %	71		<b>→</b> 3	ت ت ت	:	:
											Toollo				=	2.1		
Mois	26.85	26,39	27.07	26.70	+ 0.19							2.95	7.7 6.1	1 4.8	5.9	137 1	85.5	53
									1				-					

# GENÈVE - OCTOBRE 1913

	-	I	
Linni	mètre	1645 1645 1645 1645 1645 1655 1655 1655	1605
Tempér, du Rhône	Ecart avec	+++ +++++ ++ +++ +++++++++++++++++++++	+ 0.57
Tempér.	Midi	**************************************	11.55
	Max.	888888888888888888888888888888888888888	
0 0 1	Min.	8 1 1 2 3 1 3 2 4 3 2 5 3 1 3 3 3 2 1 3 2 3 3 2 3 2 3 2 3 2 3 2	
SATURATION EN	Ecart av.	++++++++++++++++++++++++++++++++++++++	+
DE SATUI	Moyenne 8 Obs.	8 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	27
PRACTION D	9 h.	232222222222222222222222222222222222222	88
FRA	1 h.	224846544656666666668758866466	1:1
	7 h.	8 2 3 3 5 3 5 6 5 8 7 8 2 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	56
	Max.	**************************************	+14.74
,	Min.	+ + + + + + + + + + + + + + + + + + +	+ 6.03
TRIG	Ecart avec	++++++++++++++++++++++++++++++++++++++	+ 0.40
Pempérature	Moyenne   8 Observ.		+10.38
T	9 h.	**************************************	+10.04
	1 h.	0.000 0.000	+13.49
	7 h.	- 00	47.79
Jour	mors	- a a a a a a a a a a a a a a a a a a a	Mois

# MOYENNES DE GENÈVE. - OCTOBRE 1913

Correction pour réduire la pression atmosphérique de Genève à la pesanteur normale : - |- 0<sup>mm</sup>.02. — Cette correction n'est pas appliquée dans les tableaux.

### Pression atmosphérique: 700 mm +

	1 h. m.	4 h. m.	7 h. m.	10 h. m.	1 h. s.	4 h. s.	7 h.s.	10 h. s.	Moyennes
	min	mın	mm	m m	23133	201701	mın	1111111	mm
l™déc.	23.95	23.68	23.82	24.10	23.61	23 41	24.20	24.46	23.90
2° »	31.62	31.26	31.64	31.79	31.11	30.61	31.26	31.66	31.37
3° »	<b>25.2</b> 9	25.14	25.24	25 37	24.63	24.13	24.93	25.34	25.01
Mois	26.90	26.64	26.85	27.03	26.39	25.99	26.73	27.09	26.70

### Température.

	0		0	0		0	0	0	
lre déc.	+ 9.63								+11.73
2° »				•		12.17	•		8.82
3° »	7.87	7.60	7.22	11.07	13.91	13.55	11.48	9.63	10.29
Mois	+ 7.98	+ 7.62	+ 7.79	+11.39	+13.49	+13.47	+11.09	+ 9.41	+10.28

## Fraction de saturation en 0/0.

		94	95	95	85	74	75	87	92	87
3.	>>	95	97	98	87	76	79	89	93	89
2.	*	92	92	92	81	73	72	84	90	84
1 re	décade	94	96	95	87	73	73	89	94	88

Dans ce mois l'air a été calme 263 fois sur 1000.

Le rapport des vents 
$$\frac{\text{NNE}}{\text{SSW}} = \frac{48}{52} = 0.92$$

# Moyennes des 3 observations $(7^h, 1^h, 9^h)$

Pression atmo	sphérique	726.77
		6.2
	$\frac{7+1+9}{}$	+10°.44
remperature	$\frac{7+1+2\times 9}{4}$	+10°.34
	4	•
Fraction de s	aturation	86 º/o

### Valeurs normales du mois pour les éléments météorologiques, d'après Plantament

I ILLI OLLII OLLI .	
	m m
Press. atmosphér (1836-1875).	726.51
Nébulosité (1847-1875).	6.9
Hauteur de pluie (1826-1875).	101
Nombre de jours de pluie. (id.).	12
Température moyenne (id.).	+ 90.88
Fraction de saturat. (1849-1875).	83 %

# Observations météorologiques faites dans le canton de Genève Résultats des observations pluviométriques

Station	CÉLIGNY	COLLEX	CHAMBÉSY	CHATBLAINB	SATIONY	ATHENAZ	COMPENIÈRES
Hauteur d'eau en mm.	65.3	61.0	65.8	76.0	65.8	77.1	75.4
Station	VEYRIER	OBSER	VATOIRE	COLOGNY	PUPLINGE	JUSSY	HERMANCE
Hauteur d'eau en mm.	75.6	88	5.5	68.3	58 2	64.1	76.8

Insolation à Jussy: 105.4 h.

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

FAITES AU

# GRAND SAINT-BERNARD

PENDANT LE MOIS

### D'OCTOBRE 1913

- Le 1, brouillard le matin et le soir ; pluie.
- les 2 et 3, brouillard et vent très fort.
- le 4, brouillard le matin ; pluie à 1 h. du soir ; vent très fort.
  - 5, pluie dans la nuit.
  - 6, neige à 1 h. et brouillard le soir.
  - 7, brouillard et vent très fort ; pluie et neige.
  - 8, brouillard le matin ; pluie à 1 h. du soir ; vent très violent.
  - 15, pluie et neige.
- les 20, 21 et 22, vent très fort.
  - 22 et 23, brouillard, pluie et neige.
- le 24, très fort vent le matin.
  - 26, très fort vent pendant toute la journée ; neige le matin : brouillard le soir.
  - 27, brouillard et vent très violent pendant toute la journée.
- les 28 et 29, vent très violent pendant toute la journée; brouillard le matin; neige l'après-midi.
- le 30, neige le matin et pluie.
  - 31, vent très fort ; brouillard et neige l'après-midi.

Le 21, gel complet du lac.

# GRAND SAINT-BERNARD - OCTOBRE 1913

Neige	Hauteur (24 h.)	cm.				:	:	: 22		:		:	:	:		10	:	:	:		:		25	S.	:	:	:	:	:	9 (	??		OF	
	Hauteur I	mm.			-	4 10	9 10	) rc	16.5		:		:	:	•	19.3	:	:	:	:	•	:	0 0	1.,		:	:		0.0	0.0	53.0		00.7	
· E2	Moyenne 3 Obs.	- 01	2 =	2	200	3 0	, =	90	Ç (C.	· 60	0	7	~	0	0	D	0	0	0	0	0	∾ .	10	. cc		0 ;	01	10	07	01	10	x	5.5	
Nébulosité	9 h.	10	2 =	2	2 =		2 0	20	21-	0	0	00	0	0	0	10	0	0	)	0	<u> </u>	?)	07	0	0 .		07	10	2,	97	01	10	-T.	
NÉB	1 h.	10	3,2	20	2	90	2 5	25	20	0	<b>&gt;</b>	_	?₹	)	0	10	<b>9</b>	0	)	<b>-</b>	0	?)	0.	0	ಣ	o ;	07	2	2	2	2	2	10	
	t 7 b.	10	92	20	10		2	32	2	6	0	સ	0	0	0	7	0	0	0	0	0	~	01	10	10	0	10	10	3	3	10	7	5.3	
	Dominant	ZW.	SW.		C LANS					NE	calme	NE. 1	NE.	NE.	NE.	NE.	NE.	SW.	SW. 1	SW.	3 SW. 2	3 SW. 3	I SW.	SW.	SW.	calme	I SW.	HSW.	3 SW.	SISW.	I SW.	3  SW. 2		
VENT	9 h.	S.W.	· MS	S. MS.						NE.	NE.	NE. (	P.NE.	2 NE. 3	I NE.	S NE.	2 NE. ]	1 SW. ]	I SW.	1 SW. 2	2 SW. 5	3 SW.	5 SW. ]	SW.	SW.	0 SW.	SW.	4 SW. 4	3 SW. 3	ISW.	1 SW. 1	S.W.		
Λ	1 h.	SW. 1		S.W.						NE.	NE.	NE.	I NE.	INE.	NE.	I NE.	1 SW.	I SW.	1 847.	I SW.	1 SW.	2 SW.	5 SW.	1 SW.	3 SW.	USW.	3 SW.	4 SW.	4 SW.	3 SW.	1 SW.	I SW.		
	7 h.	C11.				. 110				· エン		Z.	ZE.	NE.	NE.	NE.	NE.	SW.	SW.	SW.	SW.	SW.	SW.	SIN	.11%	SW.	SW.	SW.	SII.	SW.	S.II.	SW.		;
	Max.	я п 	3 6 6 6 6	600.1	3 :	0.70	01.0	6.50	0.10	66.0	67.3		71.3	20.8	72.0	70.3	70.6	71.0	70.5	69.3	68.1	67.5	66.9	70.6	73.0	73.6	71.5	68.0	65.8	62.6	64.8	68.8		
+ 111	Вакоскария Мін.   Мах.	mm.	0.±.1	0.00	0.00	0.50	60.3	01.0	0.1.0	5.00	65.1	0.70	70.3	70.1	0.02	69.1	0.89	70.07	0 02	67.8	67 1	65.3	64.3	67.1	20.20	12.3	68.0	66.0	62.5	60.3	6.09	65.9		
ле 500∞	Ecart av.   la norm.	mm.		0.0	3 -	T .	4 6	000	9.0	3 00	0	000	6.0	10	6.3	5.0	8.4	. o.1	5.9	4.0	3,4	2.3	. I.3	5.1	33.30	1.6 ·	5.5	3.7	. 0.2	2.3	9.0	0.4	2.52	
Pression atmosphérique	Moyenne Ec	mm.	0.40	- 0.70	00.00	04.2	80.09	0.50	1 4.40	0.40	666 1 - +	1 0 0	+ 6.02	70.6	71.0 +	69.69	69.3	70.5	70.3	68.3	67.6 +	66.4 +	65.3	69 1 +	72.1 +	72.9	69.2	67.3	63.8	_	62.8		67.12 +	
ION ATM	9 h.	mm.	4.00	# · 00	0.00	02.8	100		#:#0	2 × ×		2.69	71.2	70.5	7.1.7	F. 69	70.5	70.9	70.4	67.9	68.0	9.99	96.4	70.07	72.7	1:37	68.0	66 ×	63.0	60.5	64.6		67.42	=
PRESS	1 h.	nim.	0.4.0	7.70		04.3	60.5		7.40		66 0	0.69	8.07	70.6	70.9	69.3	69.4	£.01	70.4	68.3	67.3	65.7	64.6	0.69		73.5	68.7	67.2		61.4		67.3	67.01	
	7 h.	mm.			0.00			· ·	1.40	200	5.50	0.00 0.10 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00	70.6		00	-	_			68.8	67.6	67.0	04.9	67.8	71.5	13.3	70.1	67.8	65.3	62.1		06.2	66.95	
Jour	du mois		4 0	?} c	. ش	<del>-1</del> 1	0	9 1	-0	00	, :	11	100	2 52	7	10	16	17	18	19	50	1 ~	6€	53	+?	25	98	27	.28	29	30	31	Mois	

# GRAND SAINT-BERNARD - OCTOBRE 1913

_		_	-		_	-	-	=	_	=	-	-	-	-	=	_	_		-	-	-	-	_	-	=	_	_	-		-	-	_			T	
	Max.	901	700	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	06	75	85	SS	100	66	09	40	91.	65	6	100	100	200	200	100	100	100	100	100	100		
EN 0'0	Min.	3	3 8	G.	G:	66	9 0	00	02	100	100	.96	88	50	.09	33.	-	<b>00</b>	41	17	50	18	39.	<u> </u>	88	90 90	\$	<del>-</del>	25	86	100	86	56	100		
FRACTION DE SATURATION	Moyenne 3 Obs.	-	207	99	100	100	100	ea.	36	100	100	66	53	63	68	123	÷	EF	99	43	31	35	53	67	100	100	62	61.	36	100	100	100	100	100	201	7.8
ON DE S	9 ћ.		007	100	100	100	200	000	100	100	100	66	-5	÷	3	2	0	66	1.	28	33	38	53	F6	100	100	56	21	100	100	100	100	100	100	001	%
FRACTI	1 h.		100	200	100	100	007	20	96	100	100	97	99	16	70	1	× ×	2 20	61	4.1	35	27	<u>-</u> -	57	100	100	57	17	100	100	100	100	100	100	100	35
	7 h.		001	100	100	100	001	100	<u>w</u>	100	100	100	333	2	15	0 00	7	137	20	57	23	4	63	20	100	100	73	8	75	100	100	100	1001	100	100	76
	Maximum		ç	?!	0.5	- 1	• c	⊃ ??	0.3	1.7	4		+	≥ cr	; ~	; c	\$ E	. rc	· · ·	6.7	7.7	7.0	4.3	+ 1.8			+ 6.4		4.5	-		≥ ° · -		0.0	D 0 - 0	+ 2.76
	Minimum	0	- 1.0	0	6.0 +	200	7	1.0 +	- 1.1	- 0.2	0	0	ا د دو	÷ -	-	2.5	0.0	0.00	2 %	1	4	7	- 1	- 1.4	3	3.1		-	_	- 1			0.0	1.3	- 4.0	- 0.84
E	Ecart avec la	0	1.3	0.1	0	2:0	1.0	- 0.1	- 1.0	+	+	- 1			÷ <	· · ·		) m	- +	· · ·	- 10		9 6	-	+	0	0.3	6.9	- +	0.0	000	· · ·	+- 0.0	+ 1	+ 1.1	4 1.55
Темреватове	Moyenne 3 Observ.		~ ° ° ° +	2.0		0.0					-+			1.0 2.0 1.0		- - - -	પ્ર - - -	) i	- α	- cr	2.4	) O	+		9				7	9.0	9.0			??		+ 1.07
ſ	9 heures	0	+ 0.3		0:-	1.0	7 7	0.1		-		9	≀ ડ	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,			⊣ G	— ∾ •			- C				7		+		9	0.0	5 0	0.0 +	0.0	37	- 1.6	0.70
	1 heure	0	9.0 +		0 13	0:1		+ 2.0			e: -				N 7	х з 	?÷ :	0.3	2.5	) <del>-</del>	7 T		) m				2 <del>-</del> 1 +		. 9	c =	0.1	o	۰ د	- 1.0	??.	+ 2.33
	7 houres	0	1.0 -		200	0.0	· · ·	7. O +	- 1	0:0				+ · · · ·		0.0	0.10	7-0		2.0		0.1.	0.7		r ::		₹ £ 6		o se		0.0 +		× 0 +		0.8 -	+ 0.19
our	du mois	-	_	• •	<b>ર</b> ૦	ς.		10	12	) E	- 0	00	و د	07	11	22.5	13	7 1	01	010	- 0	010	000	)	12	3 0 0	0 % 0	₩ 16 V2 G	0.2	020	72	200	6ã	30	31	Mois

# MOYENNES DU GRAND SAINT-BERNARD. — OCTOBRE 1913

Correction pour réduire la pression atmosphérique du Grand Saint-Bernard à la pesanteur normale :  $-0^{mm}.22$ . — Cette correction n'est pas appliquée dans les tableaux.

Press	ion atm	osphériq	ne: 500	m nı	Fraction	de sat	uratio	$n e n ^{0}/_{0}$
	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne	7 h.m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne
1re décade	64.39	64.57	64.95	64.64	91	95	96	94
2e »	69.43	69.64	70.02	69.70	51	41	58	50
3e »	$66 \cdot 95$	66.85	67.36	67.05	86	87	91	88
Mois	66.92	67.01	67.42	67 - 12	76	75	82	78

		Tem	pérature.	Mo	oyenne.
	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	7 + 1 + 9	7+1+2 \ 9
				8	4
lre décade	+ 0.06	+ 1.24	+ 0.53	+ 0.61	+ 0.59
2° »	0.46	4.54	1.39	2.13	1.94
3e »	0.06	1.32	0.22	0.53	0.45
Mois	+ 0.19	+ 2.33	+ 0.70	+ 1.07	+ 0.98

Dans ce mois l'air a été calme 54 fois sur 1000

Le rapport des vents 
$$\frac{\mathrm{NE}}{\mathrm{SW}} = \frac{25}{145} = 0.17$$

# Pluie et neige dans le Val d'Entremont.

Station	Martigny-Ville	Orsières	Bourg-St-Pierre	St-Bernard
Eau en millimètres Neige en centimètres		40.5	76.0	99.7 40

N.-B. Pluie du mois de septembre 1913 à Orsières 57.1mm

# INTERFÉRENCES

DES

# RAYONS RÖNTGEN

PAR

### M. von LAUE

(Traduit de l'allemand par Edouard GUILLAUME)

Depuis plus de 60 ans, on admet, en Cristallographie, que l'état cristallin se distingue essentiellement de l'état amorphe par la répartition réticulaire des atomes ou des molécules. Cette hypothèse trouvait son principal appui dans les propriétés bien connues des indices rationnels. Mais on ne pouvait songer à une vérification directe, à l'aide du microscope par exemple, tant que la longueur d'onde des vibrations électromagnétiques dont on disposait, restait dans l'ordre de grandeur (10<sup>-5</sup> cm.) des ondes lumineuses visibles. En effet, bien que les constantes des réseaux cristallins ne soient encore connues exactement dans aucun cas, il résulte de la densité, du poids moléculaire des cristaux et du nombre d'atomes dans l'atome-gramme, que leur ordre de grandeur doit être voisin de 10-8 cm. Dans ces conditions, pour toute lumière visible et tout rayonnement à grande longueur d'onde, les cristaux se présentent comme des milieux continus.

Il n'en fut plus de même lorsqu'on eut établi que les rayons Röntgen étaient un rayonnement à très courte longueur d'onde. Les mesures de diffraction de Haga et Wind, Walter et Pohl, de même que les évaluations des longueurs d'onde d'après le

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Conférence faite à la 85<sup>e</sup> Assemblée des Naturalistes et Médecins allemands, tenue à Vienne en 1913.

mode de formation, conduisirent à un ordre de grandeur d'environ 10<sup>-9</sup> cm. Or, pour ces longueurs d'onde, un réseau ayant une constante de l'ordre de 10<sup>-8</sup> convient parfaitement. Le fait que les cristaux fournissent un réseau triple au lieu d'un réseau simple, comme ceux employés en optique, modifiera les phénomènes, mais ne pourra les supprimer.

Telles furent les idées qui conduisirent alors aux recherches de MM Friedrich et Knipping <sup>1</sup>. Celles-ci consistèrent à photographier les spectres de diffractions d'un faisceau de rayons Röntgen qui ont traversé un cristal. On sait que le résultat fut d'une beauté inattendue et relativement simple. Un grand nombre de recherches ultérieures furent alors entreprises, de sorte qu'aujourd'hui déjà, après un an et demi, on possède un grand nombre de résultats.

Commençons par indiquer les bases de la théorie. Supposons une série d'atomes équidistants sur une droite. Nous désignerons par le vecteur  $\alpha_i$  (=  $\overrightarrow{A_0A}$  dans la fig. 1) la distance en grandeur et en direction entre deux atomes voisins. Soit  $B_0A$  la direction des rayons X incidents. Tout atome rencontré par ceux-ci émet une onde sphérique. Le problème consiste à déterminer les directions suivant lesquelles les rayons sont renforcés par interférence.

Pour que  $A_{\circ}B$  soit une de ces directions, il faut, d'après la théorie élémentaire des réseaux, que :

(1) 
$$A_0B - AB_0 = A_0A (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h_1\lambda$$

ou h est un entier et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X. Si cette condition est remplie, il y aura dans la direction  $A_0B$  un rayon diffracté.

Disposons dans les directions du rayon incident et du rayon diffracté les vecteurs  $\mathfrak{F}$  et  $\mathfrak{F}_0$ , tous deux de longueur 1; les expressions  $\Lambda_0 \Lambda$  cos  $\alpha$  et  $\Lambda_0 \Lambda$  cos  $\alpha_0$  seront les produits scalaires  $(\mathfrak{a},\mathfrak{F}_0)$  et  $(\mathfrak{a},\mathfrak{F}_0)$  du vecteur  $\mathfrak{a}$  et des vecteurs  $\mathfrak{F}$  et  $\mathfrak{F}_0$ , de sorte que l'équation (1) devient :

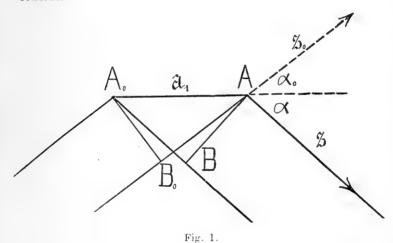
(2) 
$$(a_1, \S) - (a_1, \S_0) = (a_1, \S - \S_0) = h_1 \lambda$$

W. Friedrich, P. Knipping et M. Laue, Münch. Ber. 1912; Ann. der Physik, 41, 971, 1913.

Dans l'espace, les phénomènes auront lieu suivant trois directions au lieu d'une : ce sont les directions des arêtes du parallélipipède élémentaire. Représentons-les par les vecteurs  $a_1, a_2, a_3$ , nous aurons, au lieu d'une seule relation, les trois relations :

(3) 
$$\begin{cases} (\mathfrak{a}_1 \,,\, \mathfrak{S} \,-\, \mathfrak{S}_0) \,=\, h_1 \lambda \\ (\mathfrak{a}_2 \,,\, \mathfrak{S} \,-\, \mathfrak{S}_0) \,=\, h_2 \lambda \\ (\mathfrak{a}_3 \,,\, \mathfrak{S} \,-\, \mathfrak{S}_0) \,=\, h_3 \lambda \end{cases}$$

qui expriment la condition pour que les ondes sphériques de tous les atomes se renforcent dans la direction du vecteur considéré.



Comme pour les réseaux optiques, il y a toute une série de directions qui satisfont à ces relations, au moins d'une façon approximative.

Déterminons d'abord le lieu des directions qui satisfont à la première des trois conditions. On voit facilement que l'équation (1) détermine l'angle  $\alpha$  entre le rayon diffracté et le vecteur  $\alpha_1$ , autrement dit cette équation est satisfaite sur une multiplicité de cônes de révolution ayant le vecteur  $\alpha_1$  pour axe. Il en est de même pour les deux autres équations. Si l'on suppose les cônes placés de façon à avoir même sommet, on pourra s'attendre à trouver un maximum d'interférence là où les trois multiplicités possèdent une droite commune.

Nous indiquerons comme une première confirmation de la théorie, le fait que les points d'interférence obtenus sur les clichés, peuvent être groupés de façon à appartenir à des systèmes de coniques. Dans bien des cas, par exemple avec le sulfate de nickel, cette disposition saute aux yeux.

Evidemment, ces répartitions ne sont pas déterminées d'une manière univoque. Les axes  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  ont été choisis comme arêtes du parallélipipède élémentaire, mais un même réseau peut être décomposé d'une infinité de façon en parallélipipèdes élémentaires. A chaque décomposition correspondent trois autres vecteurs semblables aux vecteurs considérés ci-dessus, et une autre manière de faire passer les coniques par les points d'interférence. MM. W.-L. Bragg¹, Terada et d'autres ont, à plusieurs reprises, introduit de semblables coniques dans les

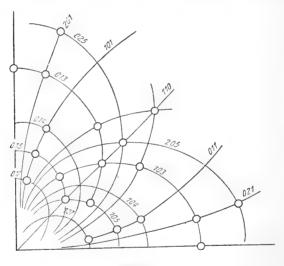


Fig. 2.

figures d'interférence. La figure 2 montre un exemple de symétrie quaternaire d'un cristal régulier.

On trouve une interprétation simple et importante des équa-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> W.-L. Bragg, Proc. Cambridge. Phys. Soc. 17, 43, 1913 et T. Terada, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. 7, 60, 1913.

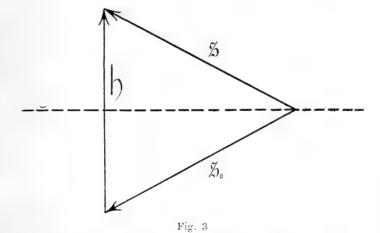
tions (3) en introduisant un vecteur h au moyen des équations :

$$\begin{cases}
 (a_1, \ \mathfrak{h}) = h_1 \lambda \\
 (a_2, \ \mathfrak{h}) = h_2 \lambda \\
 (a_3, \ \mathfrak{h}) = h_3 \lambda
\end{cases}$$

En comparant avec les relations (3), on a en effet :

$$\dot{s} - \dot{s}_0 = \dot{b}$$

Il s'en suit d'abord que les trois vecteurs  $\mathfrak{h}$ ,  $\mathfrak{F}$  et  $\mathfrak{F}_0$  sont dans un même plan et, comme  $\mathfrak{F}$  et  $\mathfrak{F}_0$  ont la même longueur, la longueur unité, il en résulte (cf. fig. 3) que le rayon diffracté,  $\mathfrak{F}$ , est disposé comme s'il était l'image du rayon incident  $\mathfrak{F}_0$  par rapport à un plan perpendiculaire au vecteur  $\mathfrak{h}$ . On peut montrer facilement que ce plan est l'une des surfaces



cristallographiques, dont les indices par rapport à  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  comme axes, sont déterminés par les nombres  $h_1$ ,  $h_2$  et  $h_3$ .

Le rayon diffracté déterminé par les nombres  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$  est ainsi l'image apparente qui se formerait dans le plan cristallographique dont les indices  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_3$  sont entre eux comme  $h_1:h_2:h_3$ .

Les équations fondamentales permettent en outre de trouver une relation pour la longueur d'onde  $\lambda$ . Soit  $\varphi$  (Fig. 3) l'« angle d'incidence » (angle entre —  $\mathfrak{h}$  et  $\mathfrak{s}_0$ ), la valeur absolue de  $\mathfrak{h}$ 

sera, puisque les deux vecteurs  $\mathfrak z$  et  $\mathfrak z_0$  ont tous deux la longueur unité :

$$|\mathfrak{h}| = 2\cos\varphi$$

Les équations (3) résolues par rapport à  $\lambda$  donnent d'autre part :

$$\lambda = |\mathfrak{h}| \frac{\mathfrak{a}_{1h}}{h_1} = |\mathfrak{h}| \frac{\mathfrak{a}_{1h}}{n\eta_1} = |\mathfrak{h}| \frac{\mathfrak{a}_{2h}}{n\eta_2} = |\mathfrak{h}| \frac{\mathfrak{a}_{3h}}{n\eta_3}$$

où n indique le plus grand facteur commun des trois nombres  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ . Or l'un des rapports

$$\frac{\mathfrak{a}_{1h}}{\eta_1} = \frac{\mathfrak{a}_{2h}}{\eta_2} = \frac{\mathfrak{a}_{3h}}{\eta_3}$$

n'est pas autre chose que la distance perpendiculaire d de deux plans  $(\eta_1, \eta_2, \eta_3)$  recouverts d'atomes. On a donc :

(6) 
$$n\lambda = 2d \cos \varphi$$

Cette relation importante correspond tout à fait à la condition optique de l'existence d'un maximum d'interférence lors de la réflexion de la lumière sur une lame de verre planparallèle d'épaisseur d. Elle est satisfaite si les ondes « réfléchies » par deux plans  $\{\eta_1, \eta_2, \eta_3\}$  situés l'un derrière l'autre et recouverts d'atomes, interfèrent avec une différence de marche de n longueurs d'onde.

Elle nous montre, fait bien connu en optique, que là où il y a un maximum pour la longueur d'onde  $\lambda$ , il y en a aussi pour les longueurs d'onde  $\frac{\lambda_1}{2}$ ,  $\frac{\lambda}{3}$ , .... L'ordre n des maximums considérés est le plus grand facteur entier des trois nombres  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ .

La théorie précédente suppose que le rayonnement incident est monochromatique. Or les tubes de Röntgen donnent un rayonnement à spectre large et continu. Il en résulte une difficulté pour l'interprétation des figures d'interférence. Aussi estil très heureux que MM. Bragg ainsi que MM. Moseley et Darwin¹ soient parvenus dernièrement à isoler des rayons Röntgen monochromatiques et, à l'aide de ceux-ci, à confirmer avec une grande exactitude les lois données ci-dessus.

Dans ces recherches, la surface utilisée pour la réflexion était représentée par une des faces du cristal. Que cette surface n'est pas la seule qui prenne part à la réflexion, c'est ce

que montrent les clichés de Bragg, Friedrich Hupka, Wulff et d'autres. On voit toujours, en effet, sur une plaque photographique, à côté des endroits noircis par les rayons incident et réfléchi, un grand nombre de points d'interférence qui semblent provenir, par réflexion, d'autres surfaces cristallographiques. Mais on trouve des figures plus régulières lorsqu'on place le rayon incident dans la direction d'un axe cristallographique. On a particulièrement étudié les cas où la direction de pénétration du rayonnement est celle de l'axe de symétrie quaternaire ou termaire d'un cristal régulier. Les photogrammes sur lesquels on peut reconnaître facilement et avec exactitude les maxima prévus par la théorie, font voir cette symétrie au premier coup d'œil. En outre, ces recherches ont montré qu'en général, des clichés correspondants pris avec des cristaux réguliers différents, sont semblables 2. Ils concordent exactement quant à la position des points, mais diffèrent cependant, et quelquefois d'une façon marquée, quant à leur intensité. Le plus remarquable exemple en est donne par le diamant. Tandis que pour un autre cristal les plaques doivent toujours être placées derrière le cristal, dans le sens du rayon incident, le diamant est le seul qui donne également les points d'interférence sur une plaque placée devant lui.

Nous dirons en passant que l'on a aussi étudié des cristaux tétragonaux (cassitérite, sulfate de nickel) et hexagonaux (béryl) en les faisant traverser par le rayonnement dans la direction de l'axe principal.

Les cristaux hémiédriques se comportent quelquefois de façon très particulière.

Il est bien connu que la structure cristalline peut présenter des systèmes de points beaucoup plus compliqués et beaucoup plus réguliers que ceux des réseaux considérés jusqu'à maintenant. D'après Schönflies, il y a ainsi 230 systèmes de points qui se répartissent de façon diverses entre les 32 systèmes cristal-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> W. H. et W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. 88, 428, 1913; H. G. J. Moseley et C. G. Darwin, Phil. Mag. 26, 210, 1913.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> De Broglie, C. R., 1913; M. Laue und F. Tank, Ann. der Phys. 41, 1003, 1913.

lins 1. Il est aisé d'étendre la théorie des interférences à ces systèmes. L'élément du réseau n'est plus alors formé par un seul atome, mais par le complexe d'atomes d'un seul et même parallélipipède. Le réseau composé de ces éléments est de nouveau un réseau simple. De là, il résulte immédiatement que le lieu des maxima d'interférence devra toujours obéir aux équations (3). Mais comme entre les atomes d'un même élément. du réseau, il doit encore se former des interférences, il pourra se faire que les intensités des points d'interférence soient influencées de façons différentes par la structure de l'élément. Il v a des cas (sulfure de zinc, diamant, sulfate de nickel) où l'on ne peut découvrir aucune influence de l'hémiédrie. Par contre, des clichés pris avec de l'hauérite et de la pyrite (Friedrich) montrent que la direction parallèle à l'arête du cube n'est pas un axe quaternaire, mais seulement un axe binaire de ces cristaux hémièdres. Quoique tous deux appartiennent à la même classe, ils se distinguent cependant par leur figure d'interférence. Enfin, disons que la structure hélicoïdale du quartz, mise déjà en évidence par le pouvoir rotatoire, se rencontre également dans les figures d'interférence. Si l'on fait tomber le ravonnement parallèlement à l'axe principal d'un quarz droit, on ne trouve pas du tout, comme pour le béryl. une symétrie hexagonale; il est vrai que si l'on porte son attention uniquement sur la position des points, cette symétrie subsiste. Mais la répartition des intensités ne lui correspond pas, de sorte qu'effectivement on n'observe qu'une symétrie ternaire. La différence entre le quarz droit et le quartz gauche est mise en évidence par deux clichés pour lesquels on avait pris un axe secondaire comme direction d'inidence. Les deux figures sont énantiomorphes.

Toutes ces recherches ont été effectuées photographiquement. Malgré la faible intensité, M. Terada a pu, le premier, montrer les rayons diffractés à l'aide de l'écran fluorescent. La condition essentielle est d'avoir des tubes de Röntgen aussi durs que possible. Si l'on tourne le cristal, on peut facilement se convaincre que les points d'interférence se déplacent conformé-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> A. Schönflies, Krystallsystem und Krystallstruktur, Leipzig, 1898.

ment à la loi de réflexion. En générale, l'intensité se modifie aussi.

En examinant un photogramme, on se pose naturellement la question suivante : Peut-on, à l'aide des interférences de rayons Röntgen, déterminer, complètement et sans ambiguité, la structure d'un cristal? Il s'en suivrait la solution prochaine d'un des problèmes les plus importants de la cristallographie. Malheureusement la réponse à cette question ne peut pas être un « oui » sans restriction. Nous nous trouvons devant un cristal comme devant un réseau optique qu'il faudrait étudier sans microscope à la seule aide de son spectre. L'ensemble de ces spectres contient bien, comme l'a montré particulièrement Abbé, tous les éléments dont se compose l'image microscopique. Mais, pour construire cette image, la connaissance de la position et de l'intensité des spectres ne suffit pas. Il faut connaître encore leurs phases réciproques. Pour faire l'image microscopique de la structure cristalline, il faudrait encore déterminer les différences de phase entre les différents points d'interférence d'un photogramme, et cette opération n'irait pas sans de très grosses difficultés. Or, c'est seulement après cette opération que l'on pourrait tirer des conclusions sur les structures cristallines.

Par contre, il est déjà possible d'étudier des modifications de structure. Si, par exemple, les figures d'interférence de cristaux fortement magnétiques (magnétite), ne sont pas modifiés par un champ magnétique, on pourra en conclure que la structure n'est pas modifiée non plus. De même, on est naturellement conduit à essayer de voir à l'aide des rayons Röntgen, si les cristaux liquides possèdent aussi une structure réticulaire. Les recherches qui viennent d'être commencées à Zurich par M. van der Lingen sur le paraazooxyanisol permettent déjà, avec une grande probabilité, de répondre négativement à cette question. Semblablement, les problèmes de diffraction découverts par M. Friedrich sur les corps isotropes, permettront peutêtre de trouver là un auxiliaire important pour résoudre des questions analogues.

#### LA

# MAGNÉTOCHIMIE DES COMPOSÉS DU FER

ET LA

## THÉORIE DU MAGNÉTON

PAR

#### B. CABRERA et E. MOLES

(Second mémoire)

Ţ

L'installation que nous avons employée dans ce travail est essentiellement identique à la première 'et aussi à celle utilisée par M. Piccard pour la détermination de la constante de l'eau. Aussi nous nous limiterons à indiquer les modifications que nous y avons introduit.

La première se rapporte au récipient D du liquide et à la manière de mesurer ses déplacements. Au récipient primitif, nous lui avons ajouté un couvercle qui porte un orifice principal, pourvu d'une fermeture de mercure, et deux latéraux servant à produire sur le liquide une atmosphère d'hydrogène qui arrive par le tube H et sort par H'. De cette façon, on évite le contact avec l'air des liquides oxydables.

Le récipient est placé à l'intérieur d'un vase B, plein d'eau qui provient d'un thermostate et dont la circulation peut se régulariser avec la pince de Mohr M, pour que la température du bain soit constante. Le vase B est assujetti au chariot d'un micromètre de W.-M. Gaertner et C°, de Chicago, qui peut apprécier les  $5.10^{-3}$  de millimètre. Pour empêcher la flexion de

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Arch. des Sc. phys. et nat. (4) 427, 1913.

la vis, nous avons placé un contre-poids qui n'est pas représenté sur la figure.

La mesure des déplacements avec cette disposition est certainement moins sûre qu'avec le procédé employé à Zurich, mais elle satisfait amplement aux exigences de la méthode, parce

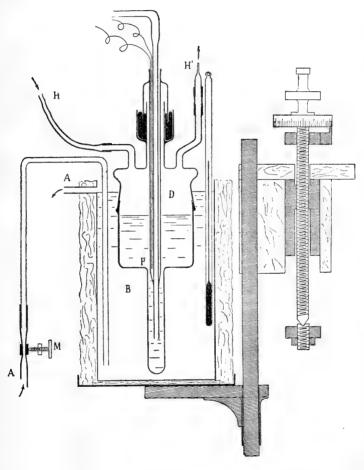


Fig. 1

que les erreurs qui proviennent d'autres causes sont supérieures à la limite indiquée. Nous avons dit, dans notre travail antérieur, que parmi ces causes se trouvent, et il est nécessaire de les éviter avec la plus grande attention, les changements, de

température produits dans la portion du liquide soumise à l'action du champ et dans la couche supérieure du récipient D ; il est d'ailleurs indispensable pour mettre en profit tous les avantages de la méthode, que les deux températures soient sensiblement égales, car on reconnaît immédiatement que si  $\delta t$  est la différence des deux températures et  $\alpha$  le coefficient de dilatation du liquide

$$\frac{1}{2}\,\chi\mathrm{H}^2\,=\,(1\,-\,\mathrm{a}\delta t)hg\,\,.$$

Nous avons déjà indiqué comment nous faisons pour maintenir la température du récipient constante.

Pour obtenir le même effet dans la portion du tube située dans le champ magnétique, nous avons employé le thermostat représenté dans la figure 2. Deux boîtes en cuivre TT, dans lesquelles, sur l'une de ses faces, on a pratiqué deux concavités demi-cylindriques formant une croix, entourent le tube et laissent voir le menisque du liquide. Dans la figure on a représenté l'une de ces boîtes complètement et de l'autre seulement une partie, afin de ne pas trop compliquer le dessin. Chacune de ces boîtes porte un tube d'entrée à la partie inférieure et un autre de sortie à la partie supérieure. L'eau qui y circule, régularisée par la pince M, provient de la canalisation de la ville et passe avant par un long serpentin en cuivre immergé dans un thermostate, le même d'où provient celle qui va au vase B.

Sur les faces extérieures de ces boîtes sont appuyées les pièces polaires de l'électro-aimant. Cette circonstance est avantageuse, parce que la dilatation des noyaux par l'augmentation de température des bobines peut introduire une erreur sensible, à cause de la variation de l'intensité du champ. Or, si on a la précaution de faire reculer les écroux qui meuvent les noyaux de l'électro-aimant Weiss tout ce qui permet leur temps perdu, après avoir comprimé les boîtes avec les pièces polaires, la résistance de celles-ci suffit pour obtenir que la dilatation ait lieu vers l'extérieur et non vers le champ. Ceci est d'autant plus précieux dans notre cas, que ne pouvant pas disposer d'électro-aimant avec enroulement des tubes, nous avons utilisé un électro-aimant ordinaire de Weiss.

La mesure de la température du liquide dans le tube se fai-

Н.

sait en utilisant un thermomètre de résistance électrique. Dans les premiers travaux réalisés, cette résistance était constituée

par un ruban de nickel, mais bientôt elle fut substituée par une autre de platine, dont la section est 0,0396 × 0,0018 cm et la longueur à peu près de 25,4 cm. Ce ruban s'enroule immédiatement au-dessous de la position du ménisque, comme on peut voir en R (fig. 2). Ses extrémités sont soudées à deux conducteurs de cuivre dont la résistance totale est le centième de la leur et qui servent à établir la connexion avec le pont de Wheatstone. Par ce procédé, la température est déterminée au centième de degré et son erreur absolue n'atteindra sûrement pas le

n'atteindra sûrement pas le dixième.

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, il convient de faire que la température soit la même dans le tube et dans le récipient, car en cas contraire, il faut connaître le coefficient de dilatation de la dissolution, donnée qu'on trouve rarement dans la littérature. Il suffit pour cela

que l'égalité antérieure soit satisfaite avec une erreur inférieure à quelques dixièmes de degré. Pour y arriver et pouvoir en tout cas mesurer la différence résiduelle de températures, nous avons utilisé un élément thermoélectrique cuivre-constantan, dont l'une des soudures est placée dans la région P

Fig. 2.

(fig. 2) du tube et l'autre entre les deux tubes coaxiaux par lesquels termine le siphon immergé dans le récipient (fig. 1).

La force électromotrice de l'élément est mesurée par la déviation du même galvanomètre utilisé dans le pont; pour cela un petit commutateur de mercure permet de placer cet appareil dans l'un ou l'autre circuit. Moyennant une résistance additionnelle, on a donné au système une sensibilité telle qu'à chaque degré de différence de température correspondent 20,5 mm. de l'échelle, c'est-à-dire pour chaque mm., 0°,0488, sensibilité plus que suffisante pour le but que nous nous proposons.

Dans notre travail antérieur, nous discutions les causes probables d'un déplacement continu dans la position du ménisque, pour lequel nous ne trouvions pas d'explication satisfaisante, et en particulier nous affirmions qu'il n'était pas probable qu'il s'agissât d'un effet originé par le réchauffement progressif du tube dans quelques-unes de ses portions intermédiaires. Dans notre appareil actuel, ce déplacement a été très rarement observé, ce qui peut-être dû à ce que nous avons recouvert tout le tube d'une couche épaisse de cordon d'amiante, pour diminuer les changements de température.

Nous avons déjà dit que l'électro-aimant utilisé pour la production du champ est du type courant de Weiss, avec des noyaux de 6 cm. de diamètre. Les faces frontales des pôles ont 18 mm. de diamètre et leur séparation égale à l'épaisseur des boîtes est de 9 mm. environ. Nous avons mesuré le courant excitateur avec un voltmètre de précision de Weston, dérivé sur une résistance convenable, construite avec un ruban de manganine et immergé dans un bain de pétrole. Le voltmètre est resté dans la même position pendant toutes les déterminations, et la lecture se faisait avec une lunette, à 1 m. de distance; ceci offre deux avantages : premièrement on évite toute erreur de paralaxe, et deuxièmement on pouvait effectuer la lecture du voltmètre presque en même temps que la lecture du ménisque avec le microscope, car la lunette était placée à côté du microscope. De cette façon nous avons obtenu que la différence maxima du courant adopté pour la production du champ (20 amp.) et celui qui correspond à une lecture n'ait jamais dépassé de 2 %,00, ce qui équivaut à une erreur dans H2 du 9 pour 10.000.

De même que dans le récipient D (fig. 1), nous avons tou-

jours opéré avec une atmosphère d'hydrogène sur la surface libre du liquide dans le champ. Nous éliminons ainsi le terme de correction dû à l'air, dans le calcul de la susceptibilité et en outre nous empêchons l'oxydation du liquide dans le cas où ce phénomène puisse se produire facilement.

Pour l'introduction du gaz, nous avons procédé de la manière suivante : l'hydrogène produit dans un appareil de Kipp arrive, après un lavage complet, à un tube de bifurcation en Y, dont l'une des branches communique avec le tube H de la fig. 1, et l'autre avec celui indiqué par H2 de la fig. 2. On fermait la clef G, de la fig. 2 et la communication du gaz avec H, au moyen d'une pince de Mohr, et on laissait circuler librement le gaz pour expulser l'air contenu dans le récipient D (fig. 1). Ceci fait, on remplissait toute la partie supérieure du tube avec le liquide en aspirant par G, ; après quoi on fermait G, et on ouvrait G, ainsi que la pince de Mohr, pour remplir le tube d'hydrogène. On répétait cette opération plusieurs fois jusqu'à avoir la certitude qu'aucune portion d'air en restât mélangée à l'hydrogène. Pendant chaque série de lecture, la clef G, est restée fermée, de sorte que le gaz du tube n'était pas renouvelé; il ne pouvait donc pas se vicier que par diffusion de l'oxygène qui soit resté dans le récipient D ou qui puisse y pénétrer par l'orifice H'. Comme le chemin qu'il doit parcourir pour arriver au tube est très long, on peut suspendre le courant gazeux pendant qu'on fait les lectures, et éviter ainsi des suppressions qui pourraient produire des erreurs de quelque considération.

A part ce que nous venons de dire, la méthode suivie dans la détermination de la susceptibilité est celle que nous avons décrite dans notre mémoire antérieur, avec les constantes de l'eau trouvées par Weiss et Piccard.

Ainsi l'équation qui donne  $\chi_c$  en fonction des déniveaux correspondants de l'eau et de la dissolution,  $\Delta_{aq}$  et  $\Delta_{sol}$ , les températures et la masse de sel par gramme de solution, est

$$\mathcal{Z}_{c} = \frac{7.193}{m} \left(1 - m - \frac{\Delta_{sol}}{\Delta_{aq}}\right) \left[1 + 0.00012 \left(\frac{t_{aq} + t_{sol}}{2} - 20\right)\right] \cdot 10^{-7}$$

En outre du déplacement progressif de la hauteur du ménisque, dont nous avons déjà parlé, nous signalions dans notre travail antérieur un changement systématique du déniveau de l'eau du matin au soir, dont nous ne trouvons pas d'explication satisfaisante. Ceci nous a obligés à effectuer plusieurs déterminations par jour de 2aq dans le but de diminuer l'effet de cette erreur, en admettant que l'influence était la même pour tous les liquides. Dans les travaux que nous faisons connaître aujourd'hui, cette erreur a disparu complètement; la différence maxima entre toutes les lectures réalisées avec un montage invariable et dans une période de plusieurs jours n'est arrivé qu'à  $^{1}/_{100}$  de la valeur de  $\Delta_{aq}$ . Dans ces circonstances, il nous a paru superflu de multiplier les détermination et nous nous sommes limités à en faire une par jour. Quant à la raison qui ait pu déterminer la disparition de cette cause d'erreur, il est pour nous indiscutable qu'elle est due à ce que nous avons strictement suivi la recommandation de Piccard en empêchant qu'aucune bulle de gaz puisse traverser le tube.

Pour contrôler le fonctionnement de notre installation, nous avons effectué quatre déterminations de la constante de l'air, en utilisant la même méthode que Piccard pour mesurer celle de l'oxygène. Les valeurs obtenues réduites à 0° et 760 mm. et rivées d'humidité sont :

Dans la dernière colonne est inscrit le gaz inerte avec lequel on a remplacé l'air.

En observant ces nombres, on trouve une légère différence entre la susceptibilité du  ${\rm CO_2}$  et celle du  ${\rm H_2}$ . Si on prend les résultats trouvés par Quincke pour ces deux gaz à 40 atmosphères de pression (ce sont celles qui nous donnent la plus grande garantie), on trouve pour  $\varkappa_{{\rm CO_3}}$ , à 760 et 0°, + 0.03  $\times$  10<sup>-7</sup> et  $\varkappa_{{\rm H_2}}=0$ , qui confirment en ce point les resultats antérieurs, car en ajoutant au premier cette quantité on trouve  $+.2945 \times 10^{-7}$ . La moyenne des trois dernières déterminations est  $+.3002 \pm .0055$ , qui diffère de la valeur obtenue par Piccard, +.294, d'une quantité inférieure aux erreurs d'expérience.

En continuant les essais pour voir l'influence de la concentration, et de l'état du corps dissout sur la susceptibilité, nous avons fait des mesures avec des dissolutions de sulfate ferrique et de ferrocvanure de potassium. Les solutions ont été préparées de la même facon que pour les corps essavés antérieurement. Celles de sulfate ferrique ont été faites avec des produits purs des maisons Kahlbaum et Merck; on obtenait une solution presque saturée dans l'eau chaude à 60° environ. Les solutions n'étaient pas complètement transparentes; il fut nécessaire de les filtrer, et elles présentaient une coloration rougeâtre plus intense encore que celles du chlorure et du nitrate ferrique; comme dans celles ci, la réaction était légèrement acide, à cause de l'hydrolyse. On a préparé toutes les autres par dilution dans l'eau des solutions concentrées. Le contenu en fer a toujours été déterminé directement par volumétrie, en réduisant le sel ferrique en ferreux par le zinc métallique, en liquide acide par l'acide sulfurique et en jaugeant après avec du permanganate de potassium  $\frac{N}{10}$ .

On a fait des déterminations du SO<sub>4</sub> pour voir si la quantité libre de celui-ci était considérable, car alors on devrait tenir compte de son influence dans la détermination de la susceptibilité. Les déterminations ont été faites par la méthode courante, en précipitant à l'ébullition, par le chlorure de baryum chaud en petit excès, en acidulant avant avec de l'acide chlorhydrique. En calculant la quantité de SO<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub> dissout, à partir du Fe et du SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> trouvés, on trouvait un petit excès pour celui-ci. Le rapport entre les deux était = 1.012, de sorte qu'il en résulterait pour le sulfate un excès de moins de 1 ° 6 d'acide pour la solution initiale. La relation

 $\frac{\text{Mol. SO}_4\text{H}_2}{\text{Mol. (SO}_4)_3\text{Fe}_9}$ 

serait inférieure à 0,04 pour ce cas.

Les données calculées à partir de celles obtenues par l'analyse sont inscrites dans le tableau suivant :

Dissolutions de (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>

$d \frac{25^{\circ}}{4^{\circ}}$	$(SO_4)_3Fe_2$ p. gr.	Mol. (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> p. gr.		
1,1525	$153,82 \times 10^{-3}$	$3,807 \times 10^{-4}$		
1,1140	140,99	2,514		
1,1132	112,59	2,815		
1,0730	79,86	1,997		
1,0612	66,78	1,677		
1,0501	56,32	1,408		
1,0340	39,78	0,995		
1,0300	34,01	0,851		
1,0237	29,63	0,741		
1,0185	23,26	0,582		
1,0080	11,73	0,293		
1,0015	4,69	0,117		
1,0013	3,51	0,088		

Dissolution de (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>

m	$\mathbf{T}_s$	$T_{aq}$	$\Delta_8$		$\Delta_{\mathrm{aq}}$	$\chi_{s}$ . $10^{7}$	χε105	$\chi_{\rm Fe}^{(a)}.10^5$	Сго	n
0,1538	293,29	293,35	÷19,016	_	1,5195	90,020	2499	1255	3,681	26,97
* 0,1485	293,12	293,30	$\pm 17,662$	-	1,5519	81,863	2506	1259	3,691	27,01
0,1126	292,84	292,79	+13,906	-	1,5506	64,507	2515	1264	3,704	27,06
0,06986	293,33	293,24	+ 9,712	-	1,5372	42,446	2456	1234	3,620	26,75
,06678	293,00	293,09	+ 7,4015	-	1,5412	34,541	2470	1241	3,636	26,81
0,03978	293,25	293,29	+ 3,7368	-	1,5393	17,465	2449	1231	3,607	26,70
* 0,03380	293,15	293,21	+2,9806	-	1,5511	13,822	2442	1226	3,585	26,65
0,02963	292,92	293,19	+ 2,3892	-	1,5530	11,066	2436	1224	3,585	26,62
0,02326	293,43	293,42	- 1,4894	_	1,5330	6,989	2409	1211	3,550	26,50
0,01173	293,15	293,22	- 0,0294	-	1,5355	-0,137	2377	1194	3,500	26,50
0,004668	293,02	293,15	- 0,9496	-	1,5337	-4,439	2330	1171	3,431	26,04
<b>0</b> ,003508	293,14	293,19	- 1,1097	-	1.5550	- 5.132	2320	1166	3,418	25,99

Ces résultats ont servi pour construire la courbe de la fig. 3. Sur le tableau antérieur aussi bien que sur la courbe, on peut signaler deux classes de points : les uns marqués par un astérisque sur le tableau et par un cercle sur la courbe, et les autres qui ne sont pas marqués sur le tableau et qui sont signalés sur la courbe par une croix. Les premiers ont été déterminés avec toutes les précautions indiquées plus haut, et les autres par le même procédé suivi à Zurich pour le remplissage du tube et le changement des liquides. C'est pour cela que nous donnons aux premiers un poids plus grand qu'à ces derniers et que la courbe a été construite en tenant compte uniquement des premiers. Cependant, si on élimine les solutions avec 0,1126 et 0.07986 gr. par kil., les points tombent assez bien sur la courbe.

La forme de cette courbe est la même que celle que nous avons obtenue par le Cl<sub>s</sub>Fe; elle tend manifestement vers 27 quand la concentration croît. Cependant, elle en diffère en ce qu'elle ne semble pas se rapprocher, pour des solutions très diluées, vers un nombre entier, et, en outre, elle en diffère aussi par la valeur absolue de l'asymptote qui était 29 pour ce dernier corps.

La première circonstance peut s'interpréter de l'une des deux manières suivantes : ou bien la loi limite pour les corps

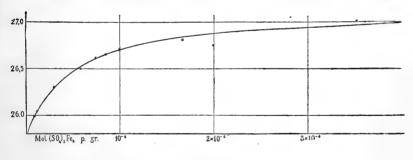


Fig. 3.

précédemment étudiés est due au hasard (nous insisterons plus loin sur ceci), ou bien on peut supposer que toute la courbe s'est déformée à cause de l'excès de  $(\mathrm{SO_4})\mathrm{H_2}$  dont nous avons parlé plus haut. Dans ce dernier cas, quoique la quantité d'acide aille en diminuant avec la dilution, la relation

$$\frac{\text{Mol. SO}_4\text{H}_2}{\text{Mol. (SO}_4)_3\text{Fe}_2}$$

reste constante, et les résultats obtenus avec le chlorure ferrique semblent démontrer que dans ces circonstances l'effet produit par l'acide libre est plus grand dans les dissolutions diluées par rapport au sel que dans les solutions concentrées. Ainsi, l'excès d'acide doit avoir une influence plus grande dans les dilutions grandes que dans les petites en donnant lieu à un aplatissement de la courbe. Cette circonstance semble être d'accord avec la petite différence d'ordonnées entre l'origine et l'extrémité de la courbe, si on la compare à celle du Cl<sub>8</sub>Fe. Cependant nous ne croyons pas qu'avec les données dont nous disposons on puisse résoudre un problème aussi intéressant.

Le sulfate ferrique a été l'objet d'un nombre de mesures relativement petit comparé au Cl<sub>3</sub>Fe et même au SO<sub>4</sub>Fe. Parmi ces mesures, on doit mentionner tout spécialement celles réalisées par Townsend 1, qui obtient pour une solution de 0,032 gr. par cm $^3$  16.1  $\times$  10  $^7$  ou réduit pour les relations obtenues pour l'eau, 14,68, 10-7 pour la susceptibilité en volume, ou bien 14.35, 10<sup>-7</sup> pour la susceptibilité spécifique. Les déterminations de Townsend ont été faites à 10°, de sorte que pour les comparer aux nôtres, il est nécessaire de les réduire à 20°. Nous n'avons pas trouvé dans la littérature le coefficient thermique du (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>, c'est pour cela que nous l'avons calculé en supposant que la molécule saline obéit à la loi de Curie et en prenant pour l'eau la valeur indiquée plus haut. On obtient ainsi  $\alpha = .00495$  et pour la susceptibilité à  $20^{\circ}$ ,  $13,64.10^{-7}$ . Ce nombre est supérieur en 10 % à celui qui lui correspond si on tient compte de nos déterminations; mais il faut tenir compte de ce que, à cause de la grande facilité avec laquelle il s'hydrolyse, ce sel a toujours une quantité non négligeable d'acide libre, dont nous examinerons immédiatement l'énorme influence sur la susceptibilité.

En suivant le même plan que dans notre travail antérieur, nous avons étudié l'influence qu'exercent sur la susceptibilité du sulfate des quantités croissantes de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. La concentration en (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub> choisie dans ce but a été de 15.85 gr. par Kg ou bien 0.0<sub>4</sub>396 mol. par gr. en moyenne, dont le contenu en fer

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Phil. Trans., 187, 543.

est un peu supérieur à celui qui correspond aux concentrations de  $0.0_452$  de  $\mathrm{Cl_3Fe}$  et  $0.0_453$  de  $(\mathrm{NO_3})_3\mathrm{Fe}$ , déjà publiées. La composition de ces dissolutions, les résultats obtenus dans les mesures magnétiques et leurs traductions graphiques, sont inscrits sur les tableaux suivants et sur la (figure 4).

Dissolutions de (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub> acidulées avec SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>

$(\mathrm{SO_4})_3\mathrm{Fe_2} \ \mathrm{p.~gr.}$	Mol. (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> p. gr.	Mol. SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> p. gr.	$\frac{\text{Mol. } (\text{SO}_4\text{H}_2}{\text{Mol. } (\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2}$		
$15,90 \times 10^{-3}$	$3,975 \times 10^{-5}$	$0.39 \times 10^{-5}$	0,0994		
15,90	3,975	0,79	0,1989		
15,90	3,975	1,59	0,3901		
13,90	3,975	3,19	0,7752		
15,84	3,963	4,79	1,2087		
15,87	3,956	7,91	1,9998		
15,81	3,955	9,58	2,4227		
15,71	3,929	19,035	4,8447		

#### Mesures magnétiques

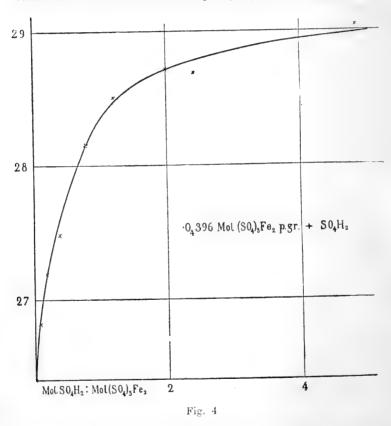
m	m'	T,	Тач	$\Delta_s$	∆aq	$\chi_{\rm r} \times 10^7$	$Z_c^{\rm M}$ . $10^5$	$\chi_{\rm Fe}^{(a)}.10^5$	CFe	n
15,90×10 <sup>-3</sup>	0,3877×10	293,05	292,90	+0,5952	-1,5576	+27,535	2473	1242	3,640	26,82
15,90	0,7754	292,79	292,90	+0,6581	-1,5576	+30,390	2545	1278	3,742	27,19
15,90	1,5507	293,59	292,92	-0,6969	-1,5576	+32,180	2590	1301	3,820	27,48
15,90	3,1024	293,02	293,18	+0,8158	-1,5631	+37,540	2725	1268	4,009	28,15
15,84	4,698	293,24	292,90	+0,8672	-1,5576	+40,043	2792	1402	4,111	$28,50_{5}$
15,87	7,870	291,31	292,30	+1,0649	-1,8088	+42,345	2852	1432	4,172	28,715
15,81	9,397	293,21	293,18	+0,9000	-1,5632	+41,424	2828	1420	4,164	28,69
15,71	18,670				-1,5575					

Avant de discuter les résultats si intéressants inscrits cidessus, il convient de remarquer que dans les dissolutions en question , nous avons corrigé les valeurs obtenues pour  $\chi_c^{(M)}$  de l'influence que dans  $\chi_s$  exerce le  $\mathrm{SO_4H_2}$  libre. Pour cela nous avons déterminé la susceptibilité spécifique du  $\mathrm{SO_4H_2}$  dans

514 LA MAGMÉTOCHIMIE DES COMPOSÉS DE FER deux dissolutions, qui ont donné les résultats suivants :

Gr. de SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> p. gr. de solution	χsο <sub>4</sub> H <sub>2</sub> .10 <sup>-7</sup>
92,82.10 <sup>-3</sup>	- 3,36
603,0	- 3,79

La différence entre ces deux valeurs de 7804 est très supérieure aux erreurs admissibles, puisque pour le premier, qui,



à cause de la plus grande dilution est moins précis, ne dépasse pas du 5  $^{\circ}/_{\circ}$  et pour le second du 1  $^{\circ}/_{\circ}$ . Peut-être il faudrait chercher la raison de ces différences dans la formation de mo-

lécules complexes dans ce genre de dissolution. C'est ce que nous avons supposé et c'est pour cela que nous avons adopté pour la correction indiquée le premier de ces nombres, en tenant compte de ce que, dans les dissolutions de  $(SO_4)_3$ Fe<sub>2</sub> l'acide est encore très dilué.

Si nous revenons aux dissolutions diluées, la différence qui existe entre la courbe de la fig. 4 et la marche des dissolutions acidulées de Cl<sub>3</sub>Fe et de (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Fe est évidente. Dans ces dernières nous avons vu que l'effet de l'addition d'acide est représenté par deux courbes qui se coupent à angle bien défini ; l'une de très grand coefficient angulaire et l'autre plus horizontale, dont le prolongement coupe l'axe des ordonnées au point 29 qui correspond à l'asymptote de la courbe pour les dissolutions sans acide. Ici le graphique est clairement continu et indique que pour des dissolutions avec acide en quantité suffisante, le nombre de magnétons du fer est 29, comme dans le chlorure et le nitrate. On ne peut pas affirmer que cette courbe admet une horizontale pour asymptote; mais ceci ne nous étonne pas car il faut tenir compte de l'influence que dans les autres dissolutions avait l'excès d'acide. Nous interprétons donc ces résultats, en admettant que l'état du fer du (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub> dans les dissolutions neutres et dans les acides n'est pas le même; le vrai ferri-ion correspond à ces dernières, puisque le nombre de magnétons est le même que celui qui corespond à ce ion dans le Cl, Fe et (NO,), Fe.

Il nous semble évident que l'hydrolyse ne suffit pas pour expliquer la différence indiquée, puisque ce phénomène détermine ici comme dans les cas précédents, la forme caractéristique de la courbe; et en outre le fait que les dissolutions concentrées obéissent à la loi des nombres entiers de Weiss démontre la présence d'une classe unique de molécules.

Les déterminations avec le ferrocyanure de potassium offrent un intérêt spécial, car il s'agit du complex du fer le plus stable dans la dissolution et en outre parce que, d'après les données de Quincke <sup>1</sup>, il est diamagnétique. Les solutions ont été préparées avec le produit pur Kahlbaum avec étiquette garantie. Le

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Wied., Ann. 21, 382, 1885.

contenu en sel fut déterminé par pesée et contrôlé volumétriquement par le permanganate  $\frac{N}{10}$ . La limite de la réaction (oxydation du ferro et ferricyanure) se distinguait parfaitement; on contrôlait d'ailleurs l'absence totale du ferrocyanure moyennant du papier de filtre imprégné de sulfate de cuivre. Les résultats obtenus furent les suivants :

F(CN) <sub>6</sub> K <sub>4</sub> gr. par kg.	$\chi_{\epsilon}^{(m)}$
26,16 83,33 249,20	$ \begin{array}{r} -1,724.10^{-7} \\ -1,396.10^{-7} \\ -1,330.10^{-7} \end{array} $

D'après ces nombres la susceptibilité moléculaire du ferrocyanure est pratiquement invariable. La divergence du premier est dûe sûrement à l'erreur d'expérience puisque la différence par rapport à l'eau est très petite. Le diamagnétisme observé par Quincke reste donc confirmé et la susceptibilité trouvée par lui est aussi très rapprochée :  $\chi_c^{(m)} = -1.20.10^{-7}$ .

Les mesures magnétiques effectuées avec des solutions de sels de fer, où le caractère chimique de celui-ci pouvait varier, entre autres causes, par l'hydrolyse, induirent Pascal a déduire que la mesure de la susceptibilité pouvait arriver à constituer une méthode pour suivre quantitativement le procès de dissociation dans les sels ferriques. La susceptibilité trouvée par lui pour l'hydrosol ferrique était énormément plus petite que celle trouvée pour le chlorure; et dans les solutions de celui-ci faites avec des dissolvants différents et les solutions aqueuses additionnées d'autres corps qui augmentèrent l'action hydrolytique, il obtenait une susceptibilité magnétique d'autant plus petite que la dissociation était plus grande.

Nous avons effectué des mesures avec des solutions de chlorure ferrique dont la concentration était environ  $\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 10 & 20 \end{bmatrix}$  molares. On fit les mesures directement et avec les solutions chaudes dans un bain d'eau à  $80^\circ$  pendant  $15^\mathrm{m}$  et on obtint dans deux séries de mesures les résultats suivants :

Solutions	Avant de	chauffer	Après chauffer		
Cl <sub>3</sub> Fe	$\chi^a_{ m Fe}$ . $10^5$	n	$\chi^a_{\mathrm{Fe}}$ . $10^5$	n	
$\frac{1}{10}$ mol. $(1,6^{-0}/_{0})$ environ	1340	27,88	1337	27,85	
$\frac{1}{20}$ — $(0.8^{\circ}/_{\circ})$ —	1289	27,34	1005	24,14	
$\frac{1}{40}$ — $(0,4)^{0}$ —	1245	26,83	911	22,97	
$\frac{1}{10}$ mol. $(1,6^{-0}/_{0})$ environ	1306	27,50	1285	27,29	
$\frac{1}{20}$ — $(0.8  ^{\circ}/_{\circ})$ —	1274	27,16	1086,0	25,08	
$\frac{1}{40}$ — $(0,4)^{\circ}$ —	1258	27,00	776,2	21,20	

Comme on peut voir, ces résultats, quand même ils ne sont pas essentiellement quantitatifs, montrent une marche identique. Les solutions  $\frac{1}{40}$  et  $\frac{1}{20}$  molares prenaient une couleur rougeâtre intense par l'action de la chaleur, la seconde était un peu trouble par réfraction. La solution  $\frac{1}{10}$  molares prenait une couleur jaune légèrement sombre, très trouble, fluorescente, et au bout d'un certain temps il se formait un précipité jaune d'oxychlorure.

Les résultats antérieurs sont d'accord et s'expliquent par l'étude fondamentale de Kreke ¹ relatifs à la dissociation du  $\mathrm{Cl_3Fe}$  dans les solutions aqueuses. D'après lui, dans les solutions qui contiennent moins de 1  $^{\circ}/_{\scriptscriptstyle{0}}$  de  $\mathrm{Cl_3Fe}$  il se forme par l'action de la chaleur, hydrosol ferrique soluble de Graham, qui reste dissocié par refroidissement; la proportion du pourcentage de la dissociation varie avec la concentration et la température, de sorte que si l'on chauffe pendant une heure à 80° des solutions à  $\frac{1}{2}$  et à 1  $^{\circ}/_{\scriptscriptstyle{0}}$ , la première se dissocie en 56  $^{\circ}/_{\scriptscriptstyle{0}}$ , la seconde seulement en 39  $^{\circ}/_{\scriptscriptstyle{0}}$ . Les solutions de plus de 1  $^{\circ}/_{\scriptscriptstyle{0}}$  chauffées se dissocient aussi, mais par le refroidissement l'hydrosol

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Kreke, Journ. f. prakt. Chem. (2), 3,286 (1871); Svedvery, Methoden sur Herstellung Kolloider Lösungen, 269 et suivantes.

est redissout par l'acide qui reste libre et le chlorure ferrique réapparait. Si on prolonge la caléfaction, il se forme de l'oxychlorure, et si l'on chauffe beaucoup plus il peut se former encore de l'oxyde ferrique anhydre.

La variation de la susceptibilité est très grande dans les solutions  $\frac{1}{40}$  molares, qui sont les plus dissociées; elle est moindre dans les  $\frac{1}{20}$  molares et presque insignifiante dans les  $\frac{1}{10}$  molares. La formation de l'oxychlorure dans ces dernières fait varier très peu le caractère magnétique de la solution.

A cause de l'énorme diminution que l'accroissement de l'hydrolyse par l'action de la chaleur détermine dans le nombre de magnétons, on peut formuler la question suivante relative à l'origine de la courbe de Cl<sub>2</sub>Fe, publiée dans notre mémoire antérieur. L'extrapolation qu'on y a faite est juste ou au contraire, pour des dilutions moindres que celles étudiées par nous, la courbe continue à descendre rapidement ? Ce problème est intimement lié à celui que nous discutions plus haut au sujet du (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>, et les deux mettent en évidence une fois de plus l'intérêt que présente la recherche d'une méthode suffisamment sensible pour étudier des dissolutions diluées.

Madrid, Juillet 1913.

(Laboratoire de Recherches physiques).

### NOTE

SUR LA

### FORCE DE LAPLACE

OU

## FORCE DE BIOT ET SAVART

PAR

#### L. DE LA RIVE

La formule qui exprime l'action d'un élément de courant sur un pôle magnétique et le plus souvent désignée par Force de Laplace et quelquefois aussi par Force de Biot et Savart. Il semble d'abord que cette dernière appellation se rapporte à bon droit aux deux savants qui ont établi d'emblée expérimentalement le principe le plus incontestable de l'électromagnétisme, et, quant à la part du grand géomètre, on cherche en vain dans le recueil de ses travaux une trace de cette découverte. Toutefois on peut retrouver la filiation qui l'en fait solidaire en consultant les publications d'Ampère. Dans les mémoires de l'Institut, T. 6, 1823, p. 374, on lit: « Mais on peut suivre une autre marche en partant d'une considération, dont s'est servi M. de Laplace, quand il a conclu des premières expériences de M. Biot, sur l'action mutuelle d'un aimant et d'un conducteur rectiligne indéfini que celle d'un élément de ce fil sur l'un des pôles est en raison inverse du carré de la distance. » Pour retrouver la liaison entre les physiciens et le mathématicien, il faut se laisser de nouveau guider par Ampère dans un passage de son mémoire du 25 novembre 1825, p. 181 : « Un des membres de cette académie [Biot] l'a parfaitement décrit dans la Notice sur l'aimantation imprimée aux métaux par l'électricité en mouvement lue le 2 avril 1821 » et, en note : « Voir le Journal des Savants, avril 1821, p. 233. » Or, à la page 228 de cette publication, on lit ce qui suit : « Cette recherche a été l'objet d'un travail que j'ai fait avec M. Savart. Nous avons pris une petite aiguille aimantée suspendue sous une cloche de verre à un simple fil de ver à soie, etc... Nous avons reconnu que la force décroissait dans un rapport exactement proportionnel à la distance, etc... Or ces forces élémentaires sont précisément le résultat simple qu'il importe surtout de connaître et le calcul suffit pour remonter de cette résultante à l'action simple. C'est ce qu'a fait M. Laplace : il a déduit de nos expériences que la loi élémentaire était en raison inverse du carré de la distance. »

Biot et Savart ont aussi reconnu explicitement ce que la formule de l'action élémentaire doit à Laplace.

### UNE ORIENTATION

DE LA

# CHIMIE ANALYTIQUE

PAR

#### Paul DUTOIT

Celui qui aborde l'étude de la chimie considère volontiers l'analyse — avec ses prescriptions minutieuses, ses recettes et ses manipulations — comme un art indispensable, mais de second ordre. L'esprit devant lequel se découvre le monde de la chimie s'enthousiasmera pour la belle ordonnance et l'apparente simplicité de l'organique, pour l'infinie variété de l'inorganique ou pour les généralisations de la physico-chimie; il sera rarement séduit d'emblée par l'analyse qualitative et quantitative.

Cette impression du début ne persiste guère. Il ne faut pas une culture bien forte pour concevoir que l'analyse est encore la base la plus solide de la chimie; qu'elle fut le commencement, comme elle sera la fin lointaine, de toutes les parties de cette science.

Mais ce n'est qu'à la maturité que l'on se prend à aimer l'analyse pour cela même qui vous rebutait au moment de l'initiation. Ces instructions méticuleuses et strictes — chauffez à ébullition, ajoutez le réactif goutte à goutte, laissez reposer six heures, filtrez..., que sais-je encore — qui reviennent à chaque page des milliers de volumes d'analyse; ces prescriptions, ces règles, ces méthodes représentent une somme colos-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Conférence donnée à la réunion annuelle de la Société helvétique des sciences naturelles, à Frauenfeld, le 10 septembre 1913.

sale d'observations. C'est la mine inépuisable où les théories s'alimentent. C'est aussi le bréviaire du chimiste; livre touffu qu'il faut lire *cum grano salis*, car à consulter les tradiments de l'analyse on trouve toujours matière à réflexion.

Si l'angle sous lequel le chimiste considère cette discipline varie avec les années, l'appréciation des progrès qu'elle fait sera bien différente d'un esprit à un autre.

On pourrait regarder les choses de haut et chercher à surprendre la chimie de demain — celle de la matière vivante d'après les tâtonnements d'aujourd'hui. Il n'est pas douteux que si l'étude des grosses molécules avance lentement, c'est que nos procédés d'analyse, créés pour les petites molécules, sont incapables de permettre la spécification et la séparation de corps à gros poids moléculaires, même de composition chimique simple, comme l'amidon et les dextrines. Lorsqu'il s'agit de substances telles les ferments, toxines, antitoxines, précipitines, agglutinines et autres individus dont l'existence est déjà, à elle seule, problématique, c'est tout une nouvelle chimie analytique qui a dû se créer et qui est en formation. Elle s'appuie sur les théories physiques de l'électrisation de contact, sur des réactions physico-chimiques, mal définies et souvent capricieuses, et surtout sur des réactions biologiques autrement plus sensibles que les précédentes. A bien des points de vue, l'on pourrait considérer l'introduction des méthodes biologiques comme la plus importante des conquêtes récentes de l'analyse chimique.

Mais, on pourrait aussi voir le fait dominant dans un tout autre ordre d'idées : la connaissance des bases théoriques des réactions utilisées en gravimétrie. Ces réactions : précipitations, dissolutions, oxydations, décompositions par la chaleur, etc., s'effectuent suivant un processus et avec une vitesse qui sont maintenant connus; on sait les accélérer ou les ralentir par catalyse, comme on sait modifier l'équilibre final auquel elles aboutissent en agissant sur la température, la pression ou les masses réagissantes.

La théorie de la dissociation électrolytique ramène aux mêmes causes des phénomènes bien différents en apparence : l'influence des sels étrangers sur la solubilité d'un précipité, la répartition d'un acide entre plusieurs bases, le virage des indicateurs colorés, pour ne citer que ceux-ci.

Les précipités qui « filtrent trouble » et les entraînements par les précipités, ces deux écueils de la gravimétrie, sont dûs à des phénomènes électriques que l'on commence à connaître et peuvent être souvent évités en modifiant la tension superficielle ou la charge des particules du précipité, suivant une loi à peu près établie. La formation de sels basiques, l'hydrolyse, les solutions solides — autres écueils — sont devenues familières et la théorie des complexes métalliques a jeté une vive clarté dans un des domaines les plus compliqués de l'analyse chimique, celui des solubilisations.

Bref, il s'est constitué, depuis une vingtaine d'années, sous l'influence des physico-chimistes et en premier lieu d'Ostwald, une chimie analytique théorique qui a singulièrement facilité la tâche des débutants. Là où l'on ne voyait que recettes et cas particuliers, on trouve quelques idées directrices, utiles au praticien, quand ce ne serait qu'à titre de procédé mnémotechnique.

On peut prévoir que la collaboration fructueuse de la chimie analytique et de la physico-chimie ne s'arrêtera pas là : l'une fournissant des faits sans cesse renouvelés et l'autre cherchant à les grouper en corps de doctrine. L'historien qui, plus tard, retracera les étapes successives de l'analyse chimique, considérera peut-être ce systèmisme de la fin du XIX° siècle comme une dominante de notre époque.

Le praticien, lui, sera tenté d'insister sur les progrès de la technique. dûs principalement au perfectionnement des appareils et à la production des hautes températures du four électrique et des basses températures de l'air liquide.

La science pure comme l'industrie ont profité de cette technique analytique nouvelle qui sépare par distillation fractionnée des gaz, réputés permanents il y a dix ans, et brûle de grandes masses de métaux aussi facilement que s'il s'agissait de charbon.

Ces perfectionnements ont du reste touché à tous les domaines de la chimie analytique, à l'électroanalyse, modifiée par l'introduction de cathodes et d'anodes rotatives, comme à l'analyse volumétrique des gaz.

Si l'on cherche enfin à apprécier les conquêtes modernes de l'analyse en parcourant la littérature scientifique de ces dernières décades, on constatera que sur plusieurs milliers de travaux originaux il en est bien peu qui soient orientés dans une des directions déjà citées. La grande majorité est consacrée à des recherches expérimentales, destinées à compléter l'édifice de l'analyse minérale classique.

Les principes de celles-ci sont, comme chacun le sait, de caractériser les éléments ou les principaux radicaux chimiques par des réactions spécifiques.

En gravimétrie, on isole l'élément ou le radical, ainsi spécifié, dans une combinaison, de composition constante et connue, qui est pesée. Les caractères analytiques étant généralement des combinaisons insolubles dans l'eau ou l'alcool, ou bien stables à haute température, ou encore volatiles dans certaines conditions, il conviendra de déterminer pour chaque précipité — et ils sont légion — sa composition constante ou non, sa solubilité à différentes températures et dans différentes conditions de milieu, l'influence des substances étrangères sur cette solubilité, l'entraînement d'impuretés lors de la précipitation, etc.

En électro-analyse, il a fallu de même déterminer pour chaque corps les conditions de milieu, de température, d'agitation, de densité de courant les plus favorables à un bon dépôt métallique ou à une réaction intégrale.

En volumétrie, où l'on ne pèse pas la combinaison caractéristique de l'élément à doser, mais où l'on détermine la quantité de réactif nécessaire pour parfaire la réaction, il a fallu multiplier les recherches sur les indicateurs de fin de réaction, leur sensibilité, les erreurs qu'ils peuvent provoquer.

Ces trois branches principales de la quantitative : l'analyse pondérale par précipitation, l'électroanalyse et la volumétrie sont en principe identiques à ce qu'elles étaient il y a cinquante ans; elles se sont seulement accrues d'une quantité de caractères analytiques nouveaux, déterminés avec une précision toujours plus grande. Il y a eu, dans cette direction, un travail dont on ne saurait assez apprécier l'importance et qui est peutêtre la conquête la plus positive de l'analyse moderne.

Il me serait facile, Messieurs, de multiplier les différents aspects de cette science, attrayante pour les adeptes et rebutante pour les profanes, mais j'ai hâte de sortir des généralités et d'aborder, avec plus de souci du détail, un chapitre tout au moins. C'est d'une orientation de la chimie analytique vers les méthodes physiques dont je voudrais vous entretenir. Je crois que cette orientation est caractéristique et qu'elle entraînera toute l'analyse dans une voie nouvelle.

Il s'agit, en somme, de remplacer la pesée, opération qui n'est pas longue en elle-même, mais qui exige beaucoup de manipulations préalables — filtrations, calcinations, centrifugations, etc., — donc beaucoup de métier, par la détermination d'une constante physique, effectuée directement sur la substance à analyser et dont la grandeur fournira le résultat quantitatif cherché. Ou bien, encore, de remplacer les indicateurs colorés, utilisés en volumétrie, par des indicateurs « physiques », c'est-à-dire de nouveau par la détermination d'une constante.

Un individu chimique n'est pas caractérisé par les seules réactions chimiques dans lesquelles il intervient, mais, à un même degré, par toutes ses propriétés physiques : forme cristalline, couleur, point de fusion, densité, tension de vapeur et tension superficielle, viscosité, compressibilité, refrangibilité, conductibilité thermique et électrique, pouvoir rotataire, etc., etc.

Ces proprietés peuvent être nettement spécifiques, comme le sont par exemple les radiations émises par les corps radioactifs, la phosphorescence ou les spectres d'émission et d'absorption. La chimie analytique s'en est alors de suite emparée.

Est-il besoin de rappeler ici le rôle considérable que joue l'analyse spectrale; son importance capitale en ce qui concerne la recherche de nouveaux éléments; sa sensibilité qui lui permet de déceler des traces de métal, là où toutes les autres méthodes analytiques sont en défaut. Faut-il rappeler aussi que les spectres d'absorption de certains éléments, didyme ou samarium, par exemple, sont déjà perceptibles pour des centièmes de milligramme de substance et qu'un grand nombre

de combinaisons organiques (matières colorantes) et inorganiques (sels colorés) sont identifiées par leur spectre d'un seul coup d'œil.

On sait aussi que plusieurs radicaux acides — nitrates, sels organiques, etc., — ont un spectre caractéristique dans l'infra rouge; que les sels de certains métaux se colorent à basse température sous l'action des rayons Ræntgen ou d'autres radiations, etc. Mais le nombre des propriétés physiques — atomiques ou moléculaires — nettement spécifiques n'est pas considérable. Par contre, plusieurs constantes physiques, sans être aussi reconnaissables, sont cependant influencées d'une manière très sensible par quelques éléments et radicaux chimiques ou par certaines formes de groupements atomiques dans la molécule organique.

La chimie analytique n'a retenu, d'abord, de toutes ces propriétés, que les spectres, à cause de leur extrême singularité et de la facilité avec laquelle on les détermine. Cependant, chaque constante physique — et l'on sait combien elles sont nombreuses — est susceptible de fournir un élément d'appréciation analytique, d'après le principe de l'identification par un nombre de coıncidences suffisant.

Choisissons, à titre d'exemple, la propriété qu'ont certains liquides de dévier le plan de polarisation de la lumière : le pouvoir rotatoire. C'est une propriété relativement peu répandue, qu'un faible pour mille de composés chimiques sont seuls à posséder, et parmi ceux-ci les essences.

Les chimistes qui ont fixé les propriétés chimiques et physico-chimiques de l'essence d'oranges ont constaté que cette substance a un pouvoir rotatoire, dextrogyre, de 90°. Et-ce à dire que tout liquide qui dévie le plan de polarisation à droite, du même nombre de degrés, soit de l'essence d'oranges? Evidemment pas, et l'on pourrait réaliser un nombre indéfini de systèmes ayant un pouvoir rotatoire de 90°.

Mais l'essence d'oranges pure a une densité et un indice de réfraction déterminés. Si le liquide en analyse possède non seulement le même pouvoir rotatoire, mais encore le même indice de réfraction et la même densité, la probabilité qu'il soit de l'essence d'oranges a beaucoup augmenté. D'une manière générale, la probabilité que deux systèmes, chimiquement différents, possèdent n propriétés physiques identiques en grandeur est d'autant plus faible que n est grand. En choisissant avec perspicacité les propriétés physiques qui servent à ces comparaisons, on se contentera généralement de deux ou trois coïncidences.

Le procédé est ici semblable à celui que le photographe utilise pour identifier deux empreintes digitales. La certitude n'est mathématique ni dans un cas ni dans l'autre, mais les chances d'erreurs peuvent être rendues infiniment faibles.

On conçoit, à première vue, que cette méthode n'est pas susceptible, sans autre, de généralisation. Elle ne peut qu'identifier deux individus ou deux systèmes chimiques. Or, si le nombre des individus chimiques — corps purs — est limité, le nombre des systèmes chimiques est indéfini.

Au début, les essences et les huiles relevaient seules de ce procédé d'analyse; depuis, les applications se sont multipliées, surtout en technologie et dans le domaine des denrées alimentaires. On s'est rendu compte que beaucoup de systèmes chimiques ne pouvaient — de par leur origine — contenir qu'un nombre limité de constituants.

Ainsi la métallographie, cette brillante conquête de l'analyse moderne, repose tout entière sur le fait qu'un alliage métallique renferme quelques combinaisons définies seulement et toujours les mêmes.

La surface polie d'un morceau d'acier, attaquée par un réactif doux, puis examinée au microscope, laisse voir des cristaux de couleur, de forme et de système cristallin différents. On peut identiffer ces cristaux avec le petit nombre de combinaisons définies que le fer et le carbone (éventuellement souillés par P, Si, Mn) sont susceptibles de former. Suivant que l'on voit sur la surface polie, de la ferrite, de l'osmondite, de la cémentite, de la perlite, etc., et suivant les proportions de ces cristaux, on déduira la composition de l'acier et sa préhistoire. Pour cette analyse, deux propriétés physiques : couleur et forme cristalline ont suffi, car le nombre des individus chimiques à identifier était limité.

Les relations stoechiométriques, établies par la physicochimie, ont permis à l'analyse par identification physique de faire un nouveau pas en avant.

On sait que les caractères d'une substance pure dépendent du poids moléculaire, de la composition et de la constitution de cette substance. Ces relations sont assez bien précisées — en ce qui concerne quelques constantes physiques tout au moins — pour être exprimées numériquement sous forme d'équation reliant deux ou plusieurs variables. Il y a eu, dans cette direction, un effort considérable pendant la seconde moitié du XIX° siècle; le chimiste étant guidé dans certains cas par les grandes théories de la physique mathématique, tandis que dans d'autres cas il se bornait à établir sa loi par des comparaisons nombreuses, c'est-à-dire par voie expérimentale ou empirique.

L'étude de la stoechiométrie — c'est le nom par lequel on désigne cette partie de la chimie — s'était ralentie dans ces derniers vingt ans, mais reprend de l'actualité sous l'influence du superbe développement de la physique.

On connaît des relations numériques assez précises entre la densité, la tension superficielle, l'indice de réfraction, la dispersion, etc., et la constitution chimique. D'autres relations, moins exactement formulées, mais connues cependant dans leurs grandes lignes, existent entre la viscosité, la constante diélectrique, le pouvoir rotatoire magnétique, la compressibilité, etc., et les caractères chimiques des liquides.

La chimie analytique s'est emparée de quelques-unes de ces relations, car chaque équation diminue d'au moins une unité le nombre des constantes physiques nécessaires à une identification.

On pourrait même concevoir une analyse quantitative rigoureuse, basée sur la connaissance d'autant de constantes physiques et d'équations stoechiométriques que la substance à analyser contiendrait d'éléments ou de groupements caractéristiques différents.

Parmi les résultats pratiques les plus importants, obtenus dans cette direction, il faut citer en premier lieu la détermination des poids atomiques à partir des densités de gaz. Chacun sait avec quelle précision ces déterminations indirectes ont été effectuées, au laboratoire de Genève, et que la méthode physico-chimique s'est révélée supérieure aux meilleures méthodes gravimétriques.

Les analyses indirectes, à partir des constantes optiques (réfraction et dispersion), sont également entrées, depuis trente ans, dans la pratique des laboratoires de chimie organique.

Mais il faut bien remarquer que, jusqu'à présent, ces méthodes stoechiométriques ne s'appliquent qu'aux corps purs—c'est-à-dire à une infime minorité des systèmes soumis à l'analyse— et que leur principal intérêt n'est pas d'ordre analytique. Elles sont plus utiles comme moyen de vérification de la pureté ou de la constitution d'individus chimiques que comme procédé d'analyse courante.

Une autre utilisation des propriétés physiques, beaucoup plus générale, consiste à combiner une réaction chimique, spécifique de l'élément que l'on cherche à doser, avec la détermination d'une constante.

En voici trois exemples très différents:

Un liquide contient, à côté de plusieurs substances sans action sur la lumière polarisée, deux corps optiquement actifs — de l'albumine et du glucose. On coagulera l'albumine par un réactif approprié, sans action sur le glucose, et on déterminera le pouvoir rotatoire : ce sera celui du glucose. La différence du pouvoir rotatoire avant et après la coagulation donne l'albumine.

Autre exemple: L'analyse quantitative d'une solution contenant, entre autres, des traces de sulfates, a montré que ces sels sont les seuls qui réagissent avec le chlorure de baryum. L'addition de BaCl² provoquera un trouble, soit une suspension de BaSO⁴ pur. Au lieu de filtrer, puis de peser, on pourra noter une propriété de la solution qui soit fonction de la quantité du précipité en suspension. L'opacité, par exemple. De fait, un instrument, le néphélomètre, a été créé pour comparer l'opacité de deux suspensions, comme le colorimètre sert à comparer l'intensité de couleur.

En graduant le néphélomètre, pour chaque espèce de sus-

pension, l'appareil se préte à la détermination quantitative de traces de tous les précépités caractéristiques de la gravimétrie. La méthode semble plus exacte que l'analyse par pesée lorsqu'il s'agit du dosage de quantités très petites.

Encore un dernier exemple: Les mêmes précipités que l'on évalue quantitativement, au moyen du néphélomètre, lorsqu'ils existent à l'état de traces, peuvent être dosés par une autre propriété physique lorsqu'ils sont abondants.

Si l'on prend la densité d'un volume détérminé de solution, avant et après l'introduction du réactif précipitant, on déduira par un calcul très simple le volume du précipité et son poids, à condition de connaître, une fois pour toutes, la densité du solide qui s'est formé. Un artifice permet même de remplacer la détermination de la densité par celle d'une autre propriété plus facile à obtenir avec précision.

Cette méthode, qui serait très générale, s'est malheureusement heurtée à une difficulté imprévue, restreignant son emploi. Les densités de plusieurs précipités ne sont pas des constantes spécifiques mais varient suivant la concentration des solutions réagissantes, la température, etc.

Je pourrais multiplier les exemples d'analyse quantitative effectuées, comme les précédentes, sans peser la combinaison à caractère analytique et sans mesurer le réactif. Il n'y a guère de chimiste, appelé à répéter fréquemment un même dosage, qui n'ait créé, à son usage personnel, un de ces procédés physico-chimique d'analyse. Cependant, malgré les services journaliers que la méthode rend, on ne peut pas dire qu'elle soit générale et susceptible de s'appliquer, comme la gravimétrie, à l'infinie variété des corps soumis à l'analyse.

Une nouvelle étape est franchie — qui cette fois mène bien près du but — par la volumétrie physico-chimique. Le principe est toujours de combiner les réactions caractéristiques de l'analyse classique avec la détermination d'une propriété physique, mais l'opération devient semblable à celle de la volumétrie ordinaire, car on ajoute un réactif titré, en quantité exactement mesurée, et l'on note la constante après chaque addition. On interprète ensuite l'expérience, soit par le calcul, soit plus

simplement par une construction graphique, c'est-à-dire en portant les deux variables (cc. de réactif et valeur numérique de la constante) sur un système d'axes rectangulaires. Les points représentatifs se placent sur des droites ou sur des courbes et l'on note la position des points singuliers, qui tous présentent un intérêt analytique.

On peut dire que la volumétrie physico-chimique est plus ancienne que la volumétrie ordinaire, mais que les applications systématiques de ce principe sont relativement récentes.

Chacun connaît l'expérience classique qui consiste à ajouter du chlorure ferrique, en quantité pesée, à de l'eau et à noter le point de fusion de ces solutions. La courbe représentative (température de fusion en ordonnées et cc. de réactif en abscisse) passe par une série de maxima, et la théorie prévoit que chacun de ces maxima correspond à une combinaison définie entre le FeCl³ et l'eau. Il est certain que ce n'est pas là une opération courante et que le chimiste qui répète cette expérience sur de nouveaux sels ne cherche pas un procédé de dosage, mais veut trouver et définir des combinaisons entre le sel et l'eau.

On sait combien cette méthode s'est répandue — sous le nom d'analyse thermique — et qu'elle a permis d'établir la formule de combinaisons définies dont on ne soupçonnait pas l'existence. On sait aussi que l'application de l'analyse thermique à l'étude des alliages — en pleine activité maintenant — a seule permis de débrouiller cette partie si importante de la technologie. C'est à bien des titres une des belles conquêtes récentes de l'analyse.

Lorsqu'on remplace la détermination des points de fusion par celle des viscosités, la courbe représentative présente aussi un ou plusieurs points singuliers, s'il y a combinaison entre les deux liquides mis en œuvre. La chimie organique a fait largement usage de ces indicateurs physiques et de plusieurs autres qu'il serait trop long de mentionner.

Enfin, chacun connait le rôle capital que les tensions de vapeur, les solubilités, la conductibilité et le potentiel électrique ont joué dans l'établissement de la formule exacte d'une foule de composés — sels doubles complexes ou combinaisons moléculaires.

Je reviens à l'analyse pure, où les premières applications des « indicateurs physiques » se sont manifestées en électro-analyse. Le potentiel à la cathode indique à tout instant de l'électrolyse quel est le métal en train de se déposer. En arrêtant l'opération à la fin de la précipitation de chaque métal, on réalise des opérations quantitatives avec le potentiel comme indicateur de fin de réaction.

Une autre application, hésitante à ses débuts, mais systémisée depuis quelque six ans, est l'emploi de la conductibilité électrique comme indicateur de fin de réaction. A l'heure actuelle on peut déjà effectuer, par la méthode des conductibilités, plus de la moitié des analyses minérales relevant jusqu'ici de la seule gravimétrie. Dans tous ces cas il y a économie de temps et gain de précision : les principaux avantages de la méthode étant de supprimer le « métier » que des opérations comme les filtrations, dessications, calcinations impliquent et de renseigner exactement sur l'erreur maximum qui entache l'analyse.

Plusieurs laboratoires industriels ont adopté le procédé, et il est à prévoir que celui-ci supplantera peu à peu la gravimétrie, partout où le chimiste doit effectuer un grand nombre de dosages d'un même élément (analyse des engrais, eaux, vins, etc., contrôle de fabrication). Dans certaines circonstances, l'expérience peut être ramenée à deux déterminations de la conductibilité électrique, l'une avant et l'autre après l'addition d'un excès de réactif titré.

Une autre propriété physique, le potentiel électrique, est susceptible de remplacer les conductibilités comme indicateur de fin de réaction. Quelques essais isolés, entrepris il y a une vingtaine d'années, ont été repris récemment avec succès. Le procédé est plus avantageux que celui des conductibilités pour quelques réactions analytiques : oxydations, réductions, séparation des métaux lourds et semble avoir de l'avenir.

Mentionnons encore la tension superficielle qui parait avoir trouvé une application intéressante en acidimétrie.

Avant de terminer cet exposé, sommaire et plein de lacunes, je voudrais essayer de résumer, en quelques mots, le rôle que les déterminations physiques semblent appelées à jouer en analyse chimique.

C'est au début et à la fin de chaque chapitre nouveau d'analyse que les méthodes physiques trouvent généralement leur emploi. Au début, car le chimiste sera souvent guidé dans ses essais par des propriétés caractéristiques (spectre, pouvoir rotatoire, etc.) qui facilitent son travail d'investigation. Mais le problème à résoudre étant de nature chimique, ce sont des considérations d'ordre chimique, basées sur des rapports de masses, qui resteront dominantes.

Lorsque la méthode chimique d'analyse est bien établie, vérifiée pour tous les cas qui peuvent se présenter, les déterminations physiques interviendront de nouveau, non plus comme facteur de recherche, mais comme procédé d'analyse courante.

Chaque fois qu'une analyse, comportant des opérations qui exigent du métier (filtrations, calcinations, etc.), peut être remplacée par la détermination d'une constante physique, il nous semble qu'il y aura avantage à choisir cette dernière méthode. On supprime ainsi l'équation personnelle et le chimiste est exactement renseigné sur la précision de son dosage.

Si les méthodes physiques — parmi lesquelles il convient de faire une place importante à la volumétrie physico-chimique — ne peuvent actuellement se substituer à la gravimétrie, dans tous les cas qui relèvent de ce procédé, elles sont déjà susceptibles d'un emploi assez étendu, particulièrement en analyse minérale.

Notre conviction est que la majeure partie des dosages gravimétriques pourront être transposés — car il ne s'agit en somme que d'une simple transposition — en volumétrie physicochimique et que le chimiste fera de plus en plus emploi d'un procédé qui rend l'analyse automatique et ne laisse à l'expérimentateur que le soin d'interpréter des données dont il connaît la précision.

# LA DÉHISCENCE

DES

# CALICES CAPSULAIRES

CHEZ LES

# CAPPARIDACÉES

PAR

#### John BRIQUET

#### I. — DES CALICES CAPSULAIRES EN GÉNÉRAL

Sous le nom de calices capsulaires, nous désignons les calices à pièces concrescentes, dont les lobes, dents ou pièces sont connivents et parfois soudés au sommet, de façon à former un corps fermé, creux intérieurement, dans la cavité duquel sont contenus les autres organes floraux. Pour mettre ceux-ci en liberté, il faut nécessairement que le calice fermé présente des phénomènes de déhiscence comparables à ceux qui caractérisent les fruits capsulaires, d'où leur nom.

Tantôt les pièces du calice se réunissent et se soudent en dôme dès le début, ou du moins dès les premières phases du développement, de sorte que la corolle, l'androcée et la gynécée se forment à l'intérieur d'une chambre hermétiquement fermée. Au moment de l'anthèse, le calice capsulaire s'ouvre pour permettre l'éclosion des organes floraux internes, non pas par le procédé habituel d'un écartement de lobes ou de pièces distinctes dans la préfloraison, mais par la formation, en plein tissu, de rimes de déhiscence.

Tantôt les pièces du calice, écartées d'abord normalement

les unes des autres en vue de l'anthèse, se rapprochent après la chûte de la corolle et forment une chambre close à l'intérieur de laquelle se développe le fruit. Dans ce cas, la fermeture du calice capsulaire est naturellement souvent beaucoup moins hermétique que dans le premier. A la maturité, le calice capsulaire devient déhiscent par formation de rimes de déhiscence absolument comparables aux précédentes,

Le rôle des calices capsulaires est, au point de vue biologique, un rôle essentiellement protecteur par rapport aux organes qu'ils renferment. On est ainsi amené à distinguer deux catégories de calices capsulaires. 1° Les calices capsulaires à déhiscence précoce, fermés dès les premières phases du développement de la fleur : ceux-ci protègent les jeunes organes floraux. 2° Les calices capsulaires à déhiscence tardive, fermés seulement après l'anthèse : ceux-ci protègent les fruits en cours de développement et remplissent les fonctions d'un péricarpe supplémentaire.

Les uns et les autres ne constituent dans l'ensemble des Dicotylédones que des cas exceptionnels, ce qui explique qu'on les ait à peine mentionnés tant dans les traités de morphologie que dans ceux de biologie. C'est aux ouvrages de botanique systématique descriptive qu'il faut s'adresser pour être renseigné à leur sujet, et encore les renseignements qu'ils fournissent sont-ils le plus souvent bien sommaires. Les exemples les plus connus de calices capsulaires précoces sont fournis par les familles des Capparidacées, Papavéracées, Myrtacées, Lécythidacées, Mélastomatacées et Bignoniacées 1; les exemples de calices capsulaires tardifs se rencontrent dans la famille des Labiées (Aeolanthus, Scutellaria). Nous espérons donner ultérieurement une revue d'ensemble de la morphologie et de la biologie de ces calices. Pour aujourd'hui, il s'agit simplement de communiquer des observations sur les calices capsulaires des Capparidacées, faites au cours d'une revision des matériaux de cette famille que renferme l'Herbier Delessert.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> C. de Candolle. Sur le calice du *Lundia Damazii* C. DC. (Bull. Herb. Boissier, 2<sup>me</sup> sér., v. p. 228-230, 1905).

# II. — Formes et modes de déhiscence des calices capsulaires des capparidacées

Les calices capsulaires se rencontrent, parmi les Capparidacées, dans les genres Stübelia Pax, Belencita Karst., Steriphoma Spreng., Morisonia L. et Thylachium Lour. Deux sections du genre Capparis L., les sections Busbeckia Benth. et Hook. et Calyptrocalyx Eichl., offrent des calices incomplètement capsulaires: nous les laissons de côté pour le moment. Dans tous ces genres, les calices capsulaires sont à déhiscence précoce. Dès le début du développement de la fleur, les écailles calicinales se rapprochent par dessus la coupole végétative destinée à donner naissance aux verticilles internes, et s'unissent intimement de façon à former un dôme hermétiquement fermé. L'augmentation graduelle du volume du calice capsulaire s'ef-

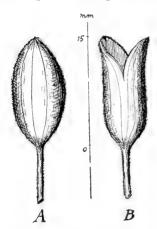


Fig. 1. — Calice capsulaire Steriphoma ellipticum Spreng.: A avant, B après la déhiscence légumineuse.

fectue principalement au moyen d'une zone de croissance située audessus de la base.

La forme définitive affectée par le calice au moment de l'anthèse est assez homogène. Le plus souvent cette forme est ovoïde-allongée (fig. 1), la hauteur de l'organe atteignant environ deux fois son diamètre transversal; le sommet est obtus ou subaigu; la base est subitement, mais faiblement contractée au plan d'insertion du pédoncule. Les *Thylachium* font exception à cette règle: ils présentent un calice en forme de ballon obovoïde (fig. 2); le sommet est arrondi et surmonté d'un petit

apicule; le grand diamètre est situé au-dessous de la mi-hauteur; l'organe est insensiblement atténué en pédoncule à la base; l'apparence générale est pyriforme.

¹ Loureiro [Flora cochinchinensis, éd. Willdenow, I p. 418 (1793)] a écrit Thilachium, mais c'est là une erreur orthographique, puisque, d'après l'auteur lui-même, le nom provient de Θυλάκιον, follicule.

La déhiscence peut s'effectuer par une ou deux fentes longitudinales, ou par une fente transversale selon les genres considérés. Il y a lieu de distinguer les cas suivants, dénommés par analogie avec ce qui se passe dans le péricarpe des fruits capsulaires.

1° Déhiscence folliculaire. Le calice s'ouvre antérieurement par une fente longitudinale. La déhiscence commence au sommet du calice et s'étend progressivement dans la direction de la base, à la façon d'un follicule. En outre, il se produit un commencement de déhiscence du côté opposé, postérieur, mais la déchirure ne dépasse guère de ce côté le ½ de la hauteur

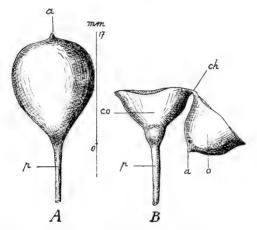


Fig. 2. — Calice du *Thylachium africanum* Lour.:

A avant, B après la déhiscence pyxidaire; p pédoncule, co coupe calicinale,

ch charnière, o opercule, a apicule culminal.

totale du calice, tel est le cas du genre *Stiibelia*. Dans le genre *Belencita*, le calice, déhiscent d'une façon analogue, peut présenter deux petites déchirures, découpant trois petites dents du côté postérieur du calice.

2° Déhiscence légumineuse. Le calice s'ouvre antérieurement et postérieurement par une fente longitudinale (fig. 1). La déhiscence commence ici aussi au sommet du calice pour s'étendre progressivement vers la base, à la façon d'un légume. Cependant, les deux fentes s'arrêtent toujours à quelque distance de la base, laissant les deux valves unies dans leur partie

inférieure. Il en est ainsi dans les genres Steriphoma et Morisonia. De même que dans les genres précédents, l'une ou l'autre, parfois même les deux valves du calice présentent un commencement de fissuration apicale, ce qui les fait paraître bidentées.

3° Déhiscence pyxidaire. Le calice s'ouvre par une fente transversale située à peu près à mi-hauteur de l'organe, à la façon des pyxides. Il en est ainsi dans le genre Thylachium (fig. 2). La fente fait tout le tour du ballon calicinal, sauf du côté antérieur où elle est interrompue sur une distance d'environ 2-5 millimètres, selon la grandeur du calice. Tandis que dans les deux cas précédents, la déhiscence est progressive puisque l'on voit des calices fendus à des hauteurs variables correspondant aux divers degrés d'avancement de l'anthèse elle est ici subite : ou bien le calice est clos, ou il est complètement ouvert. Dès lors, l'organe se compose de deux parties. D'abord une partie inférieure, en forme de coupe, portée par le pédoncule, puis une partie supérieure en forme de couvercle ou d'opercule rabattu. Ces deux moitiés de calice sont reliées l'une à l'autre par une charnière, celle-ci étant constituée par la région antérieure du ballon calicinal que la déhiscence a laissée intacte 1.

Dans les cas de déhiscence longitudinale, rien ne fait prévoir extérieurement l'apparition des lignes de déhiscence, surtout dans le genre *Steriphoma*, où le calice est couvert de volumineux poils orangés très rameux. En revanche, dans le genre *Thylachium* on peut prévoir l'emplacement de la fente de déhiscence qui est signalée à l'attention par un léger affaissement de la surface, de couleur un peu plus claire que le reste de l'organe, lequel est d'un vert jaunâtre.

### III. — MÉCANISME DE LA DÉHISCENCE

Les faits qui précèdent ressortaient déjà en grande partie des descriptions des systématistes, aussi importait-il d'aller

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ces détails ont échappé à nos prédécesseurs qui décrivent l'opercule comme caduc, alors qu'il reste en réalité attaché à la coupe calicinale par une charnière.

plus loin et de se rendre compte du mécanisme de la déhiscence, sur lequel les recherches de nos prédécesseurs n'ont pas encore porté.

L'emplacement régulier des fentes semble bien indiquer que la déhiscence est préparée à l'avance, et cette présomption est confirmée par l'apparence du calice des *Thylachium* avant l'ouverture pyxidaire. Mais, si elle a lieu, sous quelle forme s'effectue cette préparation? Y a-t-il formation d'une méristème, ou la désarticulation s'effectue-t-elle au moyen de modifications anatomiques plus simples? Comment s'opère la cicatrisation? Pour répondre à ces questions, nous avons fait l'étude d'un représentant des Capparidacées à calices pourvus de déhiscence

longitudinale et d'un autre possédant des calices à déhiscence transversale, la rareté dans les collections des Capparidacées que nous étudions, empêchant de beaucoup d'étendre pour le moment des recherches de cet ordre.

Une coupe transversale du calice du Steriphoma ellipticum Spreng, donne sur la structure intérieure les renseignements suivants (fig. 3). L'épiderme extérieur est caractérisé en première ligne par les poils massifs hérissés-étoilés qu'il porte en énorme quantité. Ces poils possèdent un socle pluricellulaire profondément enchâssé dans l'épiderme et pénétrant même dans le parenchyme microcytique du mésophylle. Toutefois cette posi-

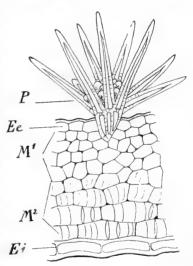


Fig. 3. — Section transversale du calice du Steriphoma ellipticum Spreng., passant par un champ interneural. P poil massif étoilé; Ee épiderme extérieur; M¹ mésophylle microcytique externe: M² mésophylle macrocytique interne à épaississements; Ei épiderme intérieur.

Grossissement  $\frac{270}{1}$ 

tion n'est pas primitive, car le poil tout entier est d'origine épidermique. Le socle pluricellulaire porte des bras extérieurs allongés, graduellement rétrécis vers le sommet, tandis que les

bras internes, très serrés les uns contre les autres, sont courts, arrondis, parfois même mamillaires. Tous les éléments de ces poils sont extrêmement sclérifiés, à parois imprégnées d'une matière colorante jaune caractéristique et pourvues, au moins dans la partie inférieure des bras, dé canalicules assez abondants. Les poils sont si serrés les uns contre les autres que l'étude des cellules épicarpiques simples est rendue mal aisée. Celles-ci sont subisodiamétriques en section transversale, mais allongées dans le sens du grand axe du calice, et sont pourvues d'une paroi externe plus épaisse que les autres et recouverte d'une cuticule. Nous n'avons pas vu de stomates, ou ceux-ci, s'ils existent, doivent être fort rares. Le mésophylle est assez nettement différencié en deux zones. L'externe est constituée par un parenchyme microcytique dont les éléments primitivement polyédriques ont une tendance à arrondir leurs angles. Ces éléments sont très faiblement chlorophyllifères. Les nervures et surtout les nervilles à liber très réduit, à vaisseaux ponctués peu nombreux, circulent dans la région profonde du parenchyme microcytique et contribuent ainsi à séparer ce dernier de la partie macrocytique du mésophylle. Les éléments parenchymateux de cette dernière partie sont plus grands, plus allongés parallèlement à l'épiderme en coupe transversale, et sont caractérisés par la présence d'épaississements tendant à la disposition annelée. Ici encore les chloroplastes sont rares. Enfin l'épiderme interne est formé d'éléments beaucoup plus allongés tangentiellement en coupe transversale que ceux de l'épiderme externe, ils présentent des parois internes et externes, surtout celles cœloscopes, épaissies, à cellulose d'allure collenchymateuse, tandis que les radiales restent minces. Il n'y a pas de stomates.

Si on pratique des coupes transversales d'ensemble, on constate qu'aux deux pôles opposés de la coupe, correspondant aux lignes de déhiscence antérieure et postérieure, l'épaisseur de l'enveloppe calicinale diminue de moitié (fig. 4): les poils sont plus rares et plus petits, les deux épidermes sont à peine modifiés, mais le parenchyme mésophyllien est fortement réduit. Ces caractères distinctifs de la région de déhiscence sont à peine marqués dans la partie inférieure du calice, tandis qu'ils de-

viennent de plus en plus nets à mesure que l'on se rapproche du sommet. Il n'y a aucune autre modification dans la structure anatomique.

Chez le Steriphoma ellipticum, la déhiscence est due à la poussée des organes intérieurs contre l'enveloppe calicinale; la déchirure s'effectue suivant les lignes de moindre résistance, lesquelles sont prédéterminées par une épaisseur moindre du mésophylle. On s'explique des lors très bien que la déchirure commence par le sommet du calice où les caractères de prédisposition sont le plus nets, pour s'étendre de là progressivement vers le bas, et avec une difficulté croissante, là où ces caractères

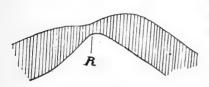


Fig. 4. — Schéma d'une coupe transversale d'ensemble du calice chez le Steriphoma ellipticum Spreng, passant par le plan de déhiscence; en R la zone rétrécie.

deviennent de moins en moins nets. Un examen externe et macroscopique de quelques autres Capparidacées à calice capsulaire pourvu de déhiscence longitudinale nous permet de considérer ce mode d'ouverture comme vraisemblablement général.

Les choses se passent tout autrement chez le Thylachium africanum Lour. (fig. 5). Si l'on pratique ici des coupes longitudinales (la déhiscence étant transversale), on relève la présence d'un épiderme extérieur à cellules étirées tangentiellement, à parois externes épaissies au point de presque égaler le lumen sous-jacent, fortement cuticularisées, à cuticule relativement épaisse. Cet épiderme est coupé de nombreux stomates. Les cellules de bordure sont surélevées par rapport aux cellules annexes. Elles sont prolongées extérieurement en forme d'arêtes saillantes (des becs en section transversale) qui circonscrivent une chambre eisodiale évasée en coupe; la chambre opisthodiale est au contraire petite et limitée du côté de la cavité respiratoire par des arêtes nettes sans doute, mais très peu saillantes; les lumens ont en section transversale vaguement la forme d'une bouteille, à col dirigé vers les lèvres du stomate. Le mésophylle est aussi ici différencié en deux zones. La zone externe est formée d'éléments relativement petits, à angles arrondis de façon à laisser entre eux de nombreux méats aérifères; ils sont très riches en chloroplastes. La région intérieure de ce mésophylle microcytique est aussi celle dans laquelle circulent de préférence les nervures et nervilles. La zone macrocytique du mésophylle est formée d'éléments allongés tangentiellement, moins riches en chloroplastes, à parois plus ou moins collenchymateuses; ces éléments laissent cependant entre eux des méats aérifères. L'épiderme interne est formé d'éléments

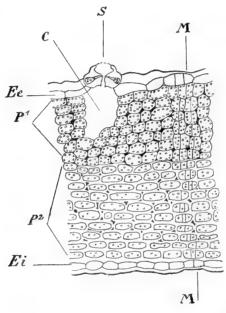


Fig. 5. — Section longitudinale du calice du Thylachium africanum Lour., passant par un champ interneral et coupant le plan de déhiscence. E épiderme extérieur: S stomate; C chambre respiratoire  $P^1$  parenchyme mésophyllien microcytique externe;  $P^2$  parenchyme mésophyllien interne; E i épiderme intérieur; M cloisonnements perpendiculaires aux épidermes préparant la déhiscence.

Grossissement  $\frac{270}{1}$ 

peu différents de ceux du mésophylle qu'ils recouvrent; les parois radiales en sont minces, les internes et externes ont des allures collenchymateuses. Nous n'y avons pas trouvé de stomates.

L'enveloppe calicinale n'est pas rétrécie dans le plan de la

déhiscence. En revanche, un peu avant que la déhiscence ne s'effectue, on voit se produire un méristème spécial. Ce méristème, très simple, est dû à la production de deux ou trois cloisonnements perpendiculaires à la surface du calice et à travers toute l'épaisseur de celui-ci. Ces cloisonnements situés dans le plan de la déhiscence, intéressent les deux épidermes et tout le mésophylle, à l'exclusion des faisceaux, si ce n'est les éléments parenchymateux de ces derniers. Les éléments issus de la mince lame de méristème ainsi formée s'arrondissent et n'ont plus entre eux qu'une cohésion assez faible; les cellules épidermiques ont des cloisons externes plus étirées et plus minces. Il suffit dès lors d'une poussée relativement faible des organes floraux internes pour faire sauter le calice dans le plan de la déhiscence prédéterminée par le méristème.

Dans le cas du *Steriphoma* comme dans celui du *Thylachium*, il n'y a aucune trace de formation d'un liège cicatriciel. La cicatrisation s'effectue simplement par dessèchement de la surface de la plaie, compliquée chez le *Thylachium* d'une sclérification médiocre des éléments parenchymateux non lésés.

# IV. — LA DOUBLE CIRCONCISION DU CALICE DES THYLACHIUM

Depuis Loureiro, le premier descripteur du genre *Thyla-chium*, jusqu'à M. Pax, le dernier auteur qui ait fait une étude approfondie des Capparidacées, tous les botanistes ont attribué au calice des *Thylachium* une seule circoncision, celle qui détermine le soulèvement de l'opercule : « Calix transverse circumscissus » ou « Calix transverse operculatim dehiscens ».

Or, l'étude du *Thylachium africanum* nous amène à mettre en évidence un fait nouveau, passé inaperçu de nos prédécesseurs, à savoir la *double circoncision* du calice (fig. 6).

Il a été dit plus haut qu'après la déhiscence le calice se compose de deux parties, une coupe basilaire et un opercule, reliées l'une à l'autre par une charnière, soit par l'arc antérieur non circoncis du calice. La coupe basilaire persiste pendant toute l'anthèse et fonctionne probablement comme réservoir à

nectar. Mais une fois l'anthèse terminée, et quand l'ovaire cannelé porté à l'extrémité d'un long gynophore, a atteint environ 5 mm. de hauteur sur 3 mm. de diamètre transversal, on voit apparaître presque à la base du calice une nouvelle ligne circulaire claire, qui détermine le plan de la deuxième circoncision. Celle-ci s'effectue très rapidement : elle débute à peu près simultanément sur toute la périphérie et ne respecte aucun arc comme la première circoncision. Sa situation n'est pas strictement basilaire : le pédoncule s'élargit avant de l'atteindre pour former un corps massif, évasé, légèrement concave, au centre duquel est situé le torus. Ce dernier se montre alors entouré d'une collerette correspondant à la coupe calicinale, et à laquelle

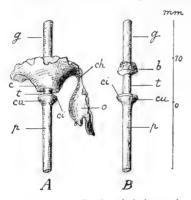


Fig. 6. — Région inférieure de l'appareil floral du Thylachium africanum Lour, après la deuxième circoncision du calice: A avec la collerette calicinale; B après ablation de la collerette; p pédoncule; cu cupule basilaire : ci cicatrice circulaire laissée après la deuxième circoncision: t colonne du torus : b bourrelet d'insertion des étamines avec les cicatrices des filets; c coupe calicinale transformée en collerette : ch charnière; o opercule: g colonne du gynophore.

reste accroché l'opercule. La collerette est complètement libre: on peut la faire tourner comme un anneau autour du torus, mais on ne peut l'enlever sans déchirure. En effet, elle est arrêtée du côté inférieur par le corps massif terminant le sommet du pédoncule, et par en haut elle ne peut franchir la couronne cicatricielle des étamines, épais bourrelet qui sépare le torus du gynophore.

Le mécanisme qui provoque la deuxième circoncision est tout à fait semblable à celui qui a produit la première circoncision : il réside dans la formation d'une lame de méristème perpendiculaire aux

épidermes. Mais il convient de faire remarquer que la circoncision rencontre ici beaucoup moins de difficulté. En effet, la lame de méristème naît précisément dans la zone de croissance intercalaire du bas du calice : l'épiderme y possède des parois externes moins épaisses, et les caractères collenchy-

mateux du parenchyme mésophyllien intérieur y sont encore peu marqués.

Le fait que la deuxième circoncision laisse subsister une petite cupule basilaire est intéressant au point de vue de la morphologie générale des Capparidacées. M. Pax 1 a en effet admis comme très probable que, dans les genres Streblobarpus, Niebuhria, Maerua et Thylachium, la base même du calice apparent n'appartient pas au calice, mais à l'axe, en se fondant sur le fait que les pétales sont insérés sur les flancs internes, basilaires, de la coupe calicinale. autrement dit que ces pétales sont périgynes. Or, dans le Thylachium africanum, il n'y a, il est vrai, pas de pétales, cependant la deuxième circoncision s'effectue non pas à la base du calice apparent, mais au-dessus de cette base. Peut être pourrait-on voir dans ce fait une confirmation de la théorie de M. Pax que la cupule basilaire n'appartient pas au calice? Toutefois, il convient d'être très prudent dans des conclusions de ce genre, car on connaît des cas de circoncision suprabasilaire de calices chez lesquels absolument rien n'autorise à voir dans la cupule basilaire une formation axile : le calice des Hyoscyamus (Solanacées) en est un exemple classique.

Quoi qu'il en soit, la deuxième circoncision du calice chez le Thylachium africanum peut être homologuée avec un fait déjà connu dans un autre groupe, d'ailleurs bien différent, de la famille des Capparidacées. Les Cleome de l'Amérique du Nord, du groupe que A.-P. de Candolle a distingué génériquement sous le nom de Peritoma, présentent en effet un phénomène semblable, surtout marqué chez les Cleome serrulata Pursh et C. lutea Hook. Ces plantes possèdent un calice, nullement capsulaire, membraneux, à 4 pièces brièvement connées en tube à la base. Or, ici aussi, le tube est détaché après l'anthèse, au moyen d'une circoncision subbasilaire, par un mécanisme très semblable, de façon à former une collerette autour du disque. Le caractère original du calice des Thylachium réside donc moins dans la deuxième circoncision que dans la première ou, si l'on veut, dans le fait de la double circoncision.

 $<sup>^1</sup>$  Pax. Beiträge zur Kenntnis der Capparidaceae [Engler's Bot. Jahrb. IX, p. 41, 1838].

#### V. — Conclusions biologiques

Les traités de biologie végétale ne font aucune mention des calices capsulaires : le rôle biologique de ces calices constitue donc un domaine nouveau, dont l'exploration complète exigerait de nombreuses observations faites *in situ*. A défaut de ces dernières, on peut cependant donner dès maintenant quelques indications qui pourront orienter les recherches de l'avenir.

Commençons d'abord par dire que dans certains cas les calices capsulaires avec leurs modes variés de déhiscence peuvent avoir été longuement hérités et posséder une histoire fonctionnelle qui se confond avec un lointain passé phylogénétique. Evidemment, dans ces cas là, l'origine de la capsularité du calice ne pourra recevoir d'interprétation biologique que par analogie. D'autre part, il ne faut pas perdre de vue le fait que des causes biologiques diverses peuvent avoir comme corrélatif des organisations assez semblables. Il faudra donc se garder, — comme on l'a fait à tort, par exemple, dans les phénomènes de géocarpie <sup>1</sup> — de chercher une explication biologique qui soit également valable pour tous les cas.

Ceci posé, il nous semble que la capsularité du calice des Capparidacées répond au besoin d'une protection particulièrement efficace des organes floraux internes. Ceux-ci, nés dans une cavité hermétiquement close, se développent dans des conditions qui, à côté d'une protection à l'égard de divers agents extérieurs, excluent tout spécialement les excès de transpiration. C'est là un avantage essentiel pour des plantes tropicales — toutes les Capparidacées à calices capsulaires sont tropicales ou subtropicales — qui possèdent de nombreuses étamines à filets délicats, dont les tissus sont gorgés de sucs. Il peut paraître indifférent au premier abord, que la déhiscence des calices capsulaires s'effectue en longueur ou par voie de circoncision. Cependant, si l'on réfléchit que la déhiscence longitudinale folliculaire ou légumineuse est plus graduelle et moins bien

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Voy. à ce sujet : Briquet. Prodrome de la flore corse, II, p. 91-93, 1913.

préparée que la déhiscence pyxidaire subite, laquelle est déterminée par un méristème spécial, on en conclura que cette dernière représente un degré supérieur de perfection. Or, il existe chez les Capparidacées une coïncidence remarquable entre la déhiscence longitudinale ou pyxidaire d'une part et la présence ou l'absence d'une corolle d'autre part. Dans les genres Stübelia, Belencita, Steriphoma et Morisonia, il existe une corolle, de sorte que pendant la déhiscence, qui est longitudinale et graduelle, les organes génitaux sont encore protégés par la corolle. Au contraire, chez les Thylachium, où la déhiscence est pyxidaire, il n'y a pas de corolle. Aussi voyons-nous dans ce genre la protection du calice à l'égard des organes internes se prolonger jusqu'au dernier moment, puis cesser brusquement lorsque ces organes sont entièrement prêts à exercer leurs fonctions; à ce moment l'opercule est rabattu d'un seul coup, les étamines et l'ovaire sont mis à nu.

Encore une fois, nous ne prétendons pas qu'il y ait là une explication générale, mais c'est une explication spéciale qui rend plausibles les faits constatés ches les Capparidacées.

Quant à la deuxième circoncision, son sens biologique est très clair. Il importe que pendant l'anthèse la coupe calicinale persiste pour servir de soutien aux nombreux filets staminaux et en empêcher l'étalement prématuré, et probablement aussi pour servir de réservoir au nectar. La colonne du torus est en effet couronnée par un bourrelet dont les flancs portent les étamines et dont la partie inférieure offre tous les caractères d'un nectaire. Mais une fois l'anthèse achevée, la coupe calicinale n'a plus de fonction: l'ovaire se développe loin de là au sommet du gynophore et les étamines sont tombées. Dès lors, l'entretien du calice ne pourrait que se faire au détriment du développement du fruit. La deuxième circoncision isole et supprime physiologiquement cet organe devenu inutile.

On comprend fort bien après tout cela l'absence d'une cicatrisation subéreuse. La courte durée de la coupe calicinale rend superflue la formation d'un tissu cicatriciel subéreux, et après la seconde circoncision la cupule basilaire protège suffisamment le sommet du pédoncule pour qu'un revêtement de liège ne soit pas nécessaire. Il y a là, comme on voit, une organisation très rationnelle, autrement dit conforme au principe général d'économie, et qui rappelle ce qui se passe dans les phénomènes de déhiscence des fruits capsulaires. Chez ces derniers, il n'y a pas, il est vrai, formation d'un méristème comme dans le calice pyxidaire des *Thylachium*, mais les lignes de déhiscence sont prédéterminée par d'autres moyens, et il n'y a jamais formation d'un tissu subéreux 1. La raison en est que la déhiscence une fois effectuée, les pièces du péricarpe ont achevé leur œuvre et sont destinées à disparaître.

Le cas des calices incomplètement capsulaires, tel que ceux des Capparis des sections Busbeckia et Calyptrocalyx — avec deux lobes soudés croisant deux lobes libres — est intéressant en ce qu'il montre les étapes que les Capparidacées à calices capsulaires des types folliculaire et légumineux ont peut-être parcourues avant d'atteindre leur degré de développement actuel <sup>2</sup>. Mais ils ne jettent aucun jour sur l'origine primitive du calice pyxidaire des Thylachium, laquelle restera probablement longtemps très mystérieuse.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Voy. G. Kraus. Ueber den Bau trockner Perikarpien (*Pringsheim's Jahrb. f. wiss. Botanik* V, p. 96 et 97, ann. 1866-67); Leclerc du Sablon. Recherches sur la déhiscence des fruits à péricarpe sec (*Ann. des sc. nat.*, 6<sup>me</sup> sér., t. XVIII, ann. 1884).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Voy. sur l'organisation de ces calices: Endlicher. Prodromus Floræ Norfolkicæ p. 64,1833; F. v. Mueller. Plants indigenous to the colony of Victoria I, p. 53 tab. suppl. 4, 1860; Bentham. Flora australiensis I, p. 95-97, 1863; Eichler in Martius. Flora brasiliensis XIII, 1, p. 278, tab. LXV, fig. III, 1865 i Pax. Op. cit., p. 42 et 43.

## RÉSUMÉ MÉTÉOROLOGIQUE

DE L'ANNÉE 1912

POUR

## GENÈVE ET LE GRAND SAINT-BERNARD

PAR

#### Raoul GAUTIER

Directeur de l'Observatoire de Genève

#### I. Introduction

Après l'année chaude 1911, nous avons retrouvé, en 1912, une année moyenne, assez analogue, comme température, à 1910, soit presque normale, mais à très faible amplitude annuelle. Plutôt humide, 1912 l'est cependant beaucoup moins que 1910. L'inspection des pages suivantes et des tableaux qu'elles contiennent donnera une idée des caractères climatologiques de l'année 1912.

Il n'y a, pour cette année, à signaler aucun changement. ni dans la publication des tableaux météorologiques mensuels, ni dans celle du résumé annuel. Tous les tableaux de celui-ci contiennent treize mois, de décembre 1911 à décembre 1912, afin que les moyennes annuelles correspondent à la fois à l'année météorologique et à l'année civile. Seul le tableau V, fournissant les températures de cinq en cinq jours à Genève, n'est établi que pour l'année civile.

L'ordre des matières traitées dans ce résumé reste le même que dans ceux qui l'ont précédé. Après quelques indications de portée générale, les différents éléments météorologiques sont passés en revue dans l'ordre accoutumé: température, pression atmosphérique, humidité de l'air, vent, pluie et neige, nébulosité et durée d'insolation pour Genève seulement.

A l'observatoire de Genève, les observations météorologiques directes se font toujours de trois en trois heures, à partir de 7 h. du matin et jusqu'à 10 h. du soir. Les instruments enregistreurs fournissent en outre les valeurs de la plupart des éléments météorologiques à 1 h. et à 4 h. du matin. Les moyennes diurnes de ces éléments-là reposent donc sur huit observations trihoraires. L'observation supplémentaire de 9 h. du soir a été utilisée, avec celles de 7 h. du matin et de 1 h. du soir, pour obtenir des moyennes spéciales de la température qui soient directement comparables à celles du Grand Saint-Bernard, où les observations ne se font plus qu'à ces trois heures-là depuis 1902, comme dans toutes les autres stations de la Suisse.

Les valeurs normales des différents éléments météorologiques sont empruntées, pour Genève, aux « Nouvelles études sur le climat de Genève », d'Emile Plantamour, où étaient utilisées toutes les observations faites jusqu'en 1875. Pour le Grand St-Bernard, les valeurs normales sont fournies par les moyennes des 27 années. 1841-1867, calculées aussi par Plantamour.

Les tableaux mensuels des observations météorologiques faites à l'observatoire de Genève et au Grand Saint-Bernard et publiés dans les *Archives* sont, comme les années précédentes, établis chaque mois à l'observatoire sous la direction de M. Emile Schær, astronome-adjoint; les tableaux de ce résumé-ci ont été préparés par M. Henri Duaime.

Les observations ont toutes été faites à l'heure locale, seule indiquée. Pour la transformer en temps moyen de l'Europe centrale, il faut ajouter 35 minutes aux instants des observations de Genève et 30 minutes pour le Grand Saint-Bernard.

#### II. Température

Les résultats généraux des observations thermométriques sont consignés dans dix tableaux de chiffres groupés sous cinq rubriques différentes :

### 1° Moyennes générales de la température — Ecarts

Le tableau I fournit, pour Genève, toutes les valeurs moyennes des températures, de trois en trois heures à partir de 1 h. du

I. Température. GENÈVE, 1912.

Maximum moyen	+ 6.95 9.69 9.69 12.95 11.20 20.68 23.10 23.41 15.35 15.35 17.90 6.71	7.14 15.96 22.28 11.67	14.29 14.15
Minimum moyen	+ 0 86 9 86 9 86 9 86 9 88 9 88 9 88 112 125 117 117 117 117 117 117 117 11	+ 0.59 5.56 11.74 3.43	5.35
Tempé- rature moyenne	# 3.68 # 2.31 # 2.31 # 2.31 # 4.63 # 7.63 # 7.63	3.53 10.20 16.62 7.38	9.45
10 h. s.	+ 3.20 2.13 4.51 7.09 7.09 15.62 16.99 14.26 9.49 8.07 2.17	3.25 9.42 15.62 6.60	8.74 8.58
7 h. s.	+ 4.15 2.67 5.72 8.74 9.93 15.81 18.10 19.87 16.51 11.57 11.57 9.29 3.29	4.15 11.51 18.16 8.06	10.49
4 h. s.	+ 5.20 3.47 7.57 10.65 10.65 18.57 20.28 21.84 19.01 11.22 4.96	5.36 13.76 20.39 10.05	12.42
I h. s.	+ 5.70 3.54 7.59 10.67 11.63 18.24 19.92 21.06 19.05 11.45 5.37	5.66 13.53 20.01 10.15	12.37 12.20
10 h. m.	+ 3.69 2.10 4.67 4.67 9.40 15.92 18.93 16.66 11.62 9.38 9.38 9.38	.3.46 11.36 17.95 8.19	10.26
7 h. m	+ 23.40 21.40 21.40 21.40 25.80 25.80 112.30 113.55 8.13 6.99 6.99 1.11	1.96 7.06 14.71 5.44	7.47
4 h. m.	+ 2.51 1.43 2.14 2.14 4.67 4.83 10.19 12.46 13.14 12.00 7:10 7:10	+ 2.02 6.58 12.56 5.01	6.50 6.34
1 h.m.	+ 2.51 + 2.51 2.191 5.80 6.16 11.36 13.62 14.15 12.80 7.80 7.30 7.30	2.39 7.79 13.52 5.52	7.33
РЕ́ВІОВЕ	Déc. 1911. Janv. 1912 Février Mars Mai Juin Juilet Septembre Octobre Novembre Décembre	Hiver Printemps Été Automne.	Année mét. » civile

II. TEMPÉRATURE. GENÈVE, 1912.

				Températ	. moyenne
PÉRIODE	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	7+1+9	7+1+2×9
				3	4
	0	0	0	0	0
Décembre 1911	+ 2.49	+ 5.70	+ 3.37	+ 3.85	+ 3.73
Janvier 1912	1.40	3.54	2.34	2.43	2.41
Février	2.01	7.90	4.88	4.93	4.92
Mars	4.75	10.67	7.44	7.62	7.58
Avril	5.89	11.63	8.47	8.66	8.61
Mai	12.30	18.24	13.94	14.83	14.61
Juin	14.80	19.92	16.33	17.02	16.85
Juillet	15.79	21.06	17.92	18.26	18.17
Août	13.55	19.05	14.95	15.85	15.62
Septembre	8.18	13.61	10.22	10.67	10.56
Octobre	6.99	11.45	8.50	8.98	8.86
Novembre,	1.11	5.37	2.67	3.05	2.95
Décembre	0.01	3.74	1.66	1.80	1.77
Hiver	1.96	5.66	3.50	3.71	3.64
Printemps	7.66	13.53	9.97	10.39	10.28
Eté	14.71	20.01	16.40	17.04	16.88
Automne	5.44	10.15	7.15	7.58	7.47
Année météorolog	7.47	12.37	9.28	9.71	9.60
» civile	7.26	12.20	9.13	9.53	9.43

matin, puis les températures mojennes des mois, des saisons et de l'année (météorologique et civile), moyennes des huit moyennes trihoraires, enfin les minima et les maxima moyens. Les températures des heures de nuit, 1 h. et 4 h. du matin, ont été relevées, comme précédemment, sur les diagrammes du thermographe Richard, grand modèle, qui a bien fonctionné toute l'année.

Le tableau II pour Genève et le tableau III pour le Grand Saint-Bernard donnent les valeurs moyennes des températures des différentes périodes pour les trois observations de 7 h. du matin, 1 h. et 9 h. du soir, puis les températures moyennes des mêmes périodes calculées sur les deux formules employées par l'institut central météorologique suisse : a) en prenant la moyenne arithmétique des trois températures moyennes diurnes; b) en attribuant un poids double à l'observation de 9 h. du soir. Ce sont, du reste, ces dernières moyennes qui ont servi

III. — Température.	SAINT-BERNARD,	1912.
---------------------	----------------	-------

PĖRIODE	7. h. m.	1 h. s.	9 h. s.		$\frac{7+1+2\times 9}{4}$	Minimum	Maximum moyen
Déc. 1911. Janv. 1912 Février . Mars . Avril . Juin . Juillet. Août . Septembre Octobre. Novembre Décembre	2.28 4.40 + 2.02 - 2.44 - 2.07 - 8.64	- 5.40 - 4.34 - 2.58 - 2.42 + 4.20 5.79 7.89 5.03	- 6.68 - 5 65 - 6.10 - 5 88 + 1 03 3.10 5.21 + 2.97 - 1.18 - 1.50 - 8 24	- 6.44 - 5.62 - 5.08 - 4.94 + 1.90 3.72 5.83 + 3.34 - 0.76 - 0.97 - 7.69	- 5.34 - 5.18 + 1.68 3.57 5.68 + 3.25 - 0.86	- 8.4 - 8.4 - 8.3 - 8.4 - 7.8 - 0.9 + 0.8 3.3 + 1.0 - 3.4 - 3.5 - 10.1 - 6.6	- 3.8 - 4.0 - 2.8 - 1.5 - 0.7 + 5.5 7 2 9 2 6 1 2.1 + 1.4 - 5.2 - 1.9
Hiver Printemps Été Automne .	- 4:18 + 2.91	+6.24	-3.63 +3.77	- 2.69 + 4.31	- 2.92 + 4.17	-8.35 -5.67 +1.72 -5.63	-3 55 +1.11 +7.49 -0 56
Ann. mét. » civile	- 3.12 - 3 01	- 0.10 + 0.11	- 2.44 - 2.28	- 1.89 - 1.72	- 2.03 - 1.86	-4.47 -1.32	+1.14 +1.29

pour la comparaison des deux stations. Le tableau III contient en outre les *minima* et les *maxima* moyens pour la station du Grand Saint-Bernard.

Le tableau IV donne les écarts entre les températures moyennes des différentes périodes et les valeurs normales. Pour Genève il y a deux séries d'écarts, correspondant l'une aux températures du tableau I et l'autre à celles du tableau II calculées par la deuxième formule. La dernière colonne du tableau IV donne la différence entre les écarts de Genève et du Grand Saint-Bernard, écarts correspondant aux températures calculées d'après cette même formule.

Je disais, dans un résumé météorologique antérieur: « L'année 1910 a été une année à température moyenne à peu près normale, mais sans extrêmes. » On peut dire exactement la même chose de l'année 1912. La seule différence entre 1910 et 1912, c'est que le printemps de 1910 avait été froid, tandis que celui de 1912 a été doux, et qu'il y a ainsi, cette année, deux

IV. ÉCARTS AVEC LES TEMPÉRATURES NORMALES, 1912.

PÉRIODE	Moyenne des 8 obs.	$ \frac{6 \text{ ve}}{7 + 1 + 2 \times 9} $	$\frac{\begin{array}{c}\text{Grand}\\\text{St-Bernard}\\7+1+2 \searrow 9\\\hline 4\end{array}$	Différence entre les deux stations
Décembre 1911. Janvier 1912. Février Mars Avril Mai Juin Juillet Août Septembre Octobre Novembre Décembre.	+ 2.88 + 2.39 + 3.08 + 3.03 - 0.50 + 1.25 - 0.18 - 1.09 - 2.42 - 4.26 - 1.04 - 1.70 + 0.81	+ 2.93 + 2.49 + 3.32 + 2.98 - 0.36 + 1.41 + 0.04 - 2.29 - 4.10 - 1.02 - 1.60 + 0.97	+ 1.28 + 2.54 + 2.98 + 1.98 - 1.91 + 1.17 - 0.52 - 0.48 - 2.73 - 4.18 - 0.62 - 2.53 + 3.17	+ 1.65 - 0.05 + 0.34 + 1.00 + 1.55 + 0.24 + 0.56 - 0.16 + 0.44 + 0.08 - 0.40 + 0.93 - 2.20
Hiver	+ 2.78 + 1.28 - 1.23 - 2.32 + 0.10 - 0.07	+ 2.89 + 1.36 - 0.97 - 2.23 + 0.25 + 0.08	+ 2.24 + 0.44 - 1.25 - 2.42 - 0.27 - 0.10	+ 0.65 + 0.92 + 0.28 + 0.19 + 0.52 + 0.18

saisons trop chaudes: l'hiver, encore plus chaud que celui de 1910, et le printemps. L'équilibre se rétablit pour la température moyenne de l'année, parce que l'automne de 1912 est beaucoup plus froid que celui de 1910, qui était seulement un peu au dessous de la normale. Ces réflexions sont vraies pour le Grand Saint-Bernard comme pour Genève. La seule différence entre les deux stations, c'est que la température moyenne est, à Genève, un peu supérieure à la normale et au Grand Saint-Bernard un peu inférieure, pour l'année météorologique. Quant à l'année civile, les conditions s'égalisent par le fait que décembre 1912 a été sensiblement moins chaud que décembre 1911 à Genève, tandis que les circonstances sont inversées au Grand Saint-Bernard.

Si nous entrons dans le détail des mois, il y en a six dont les écarts de température sont positifs et sept dont les écarts sont négatifs. A Genève les quatre premiers mois, décembre 1911 à mars 1912, sont tous sensiblement trop chauds, avec le maxi-

mum positif pour février. Au Saint-Bernard, c'est un peu moins accusé, et décembre 1912 est encore plus chaud relativement. Aux deux stations, le mois le plus froid est septembre, qui est le mois de septembre le plus froid de toute la série.

Les mois extrêmes sont, pour l'année météorologique, janvier et juillet à Genève, comme c'est normalement le cas. Mais le premier étant trop chaud et le second trop froid, l'amplitude annuelle est faible, 15°,41 (chiffre identique, à 0°,01 près, à celui de 1910). Pour l'année civile, décembre 1912 se substitue à janvier, et l'amplitude est un peu plus forte, 16°,11. Au Grand Saint-Bernard, les mois extrêmes sont juillet et novembre et l'amplitude annuelle est 13°,51. Elle était 15°,59 en 1910 (août-janvier), valeur légèrement supérieure à la normale.

### 2° Température de cinq en cinq jours à Genève

Le tableau V fournit les températures moyennes par pentades et, comme précédemment, pour l'année civile seule, du 1er janvier au 31 décembre 1912. A côté des températures figure l'écart avec les températures calculées d'après la formule déduite par Plantamour de l'étude des cinquante années de 1826 à 1875. Lorsque l'écart observé dépasse la limite de l'écart probable calculé et constitue ainsi une anomalie, le chiffre de l'écart est mis entre parenthèses dans le tableau.

Sur les 73 pentades de l'année, il y en a 31 seulement qui présentent un écart de température positif et 42 qui présentent un écart négatif. Les premières se rencontrent surtout dans la première moitié, puis à la fin de l'année; les autres en été et en automne. Si l'on se borne aux 39 pentades dont l'écart de température dépasse la limite probable, il y a moins d'inégalité: 18 écarts positifs et 21 négatifs, répartis d'ailleurs de la même façon. Les gros écarts positifs sont en janvier, février et mars, et les gros écarts négatifs en août, septembre, octobre et novembre.

La plus longue période de chaleur relative comprend, cette année, onze pentades et va du 5 février au 31 mars. La plus longue période de froid relatif est plus longue et comprend vingt pentades; elle va du 20 juillet au 27 octobre.

# V. Température de 5 en 5 jours. GENÈVE, 1912.

Date	Tempé- rature moyen. Diffé- rence avec la nor- male	Date	Tempé- rature moyen.	Diffé- rence avec la nor- male
1- 5 Janvier	12.99 (+3.25)	30- 4 Juillet	+14.95	(-3.33)
6-10 id.	5 45 (+5.77)	5- 9 id.	17.23	-1.31
11-15 id.	0.37 +0.67	10-14 id.	20.57	(+1.84)
16-20 id.	2.25 +2.45	15-19 id.	19.69	+0.84
21-25 id.	3 56 (+3.59)	20-24 id.	15.41	(-3.49)
26-30 id.	+0.54 +0.33	25-29 id.	18.47	-0.40
31 4 Février 5 9 id. 10-14 id. 15-19 id. 20-24 id. 25 1 Mars	-2.07 +1.96 5.56 3.59 8.46 (+6.23) 9.16 (+6.40)	30-3 Août 4-8 id. 9-13 id. 14-18 id. 19-23 id. 24-28 id.	17.65 15.14 14.37 14.85 15.09 17.04	-1.12 (-3.45) (-3.98) (-3.18) (-2.56) -0.17
2- 6 Mars	8.87 (±5.55)	29- 2 Septemb.	13.74	(-2.96)
7-11 id.	5.37 ±1.47	3- 7 id.	11.92	(-4.21)
12-16 id.	6.54 (±2.04)	8-12 id.	11.04	(-4.48)
17-21 id.	5.89 ±0.76	13-17 id.	11.05	(-3.80)
22-26 id.	8.01 (±2.42)	18-22 id.	9.94	(-4.19)
27-31 id.	10.49 (±4.06)	23-27 id.	7.56	(-5.81)
1- 5 Avril	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	28- 2 Octobre	12 13	-0 44
6-10 id.		3- 7 id.	7.01	(-4.73)
11-15 id.		8-12 id.	8 24	(-2.64)
16-20 id.		13-17 id	7.58	(-2.42)
21-25 id.		18-22 id.	7.96	-1.15
20-30 id.		23-27 id.	8.16	-0.06
1- 5 Mai	$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	28-1 Novemb.	11 20	(†3.88)
6-10 id.		2-6 id.	3 53	(-2.91)
11-15 id.		7-11 id.	5.23	-0.34
16-20 id		12-16 id.	1.18	(-3.56)
21-25 id.		17-21 id.	2.35	-1.60
26-30 id.		22-26 id.	1.14	(-2.06)
31- 4 Juin 5- 9 id. 10-14 id. 15-19 id. 20-24 id. 25-29 id.	13.48 15.04 15.78 16.77 20.22 17.98 16.02 17.98 (-1.02 -0.83 -0.31 (+2.65) 40.02	27- 1 Décemb. 2- 6 id. 7-11 id. 12-16 id. 17-21 id. 22-26 id. 27-31 id.	2.90 + 0.16 - 2.99 + 2.26 1.99 3.72 1.19	+0.39 -1.72 (-4.31) +1.42 +1.55 (+3.60) (+4.30)

La pentade la plus froide, absolument parlant, est la 69<sup>me</sup> du 7 au 11 décembre avec — 2°,99 et un écart de — 4°,31. Au point de vue relatif, la plus froide est la 54°, du 23 au 27 septembre, avec 7°,56 et un écart de — 5°,81.

La pentade la plus chaude au point de vue absolu est la 39°, du 10 au 14 juillet, avec  $20^{\circ}$ ,57 et un faible écart de + 1°,84. La plus chaude, au point de vue relatif, est la 27°, du 11 au 15 mai, avec  $20^{\circ}$ ,25 et un écart de + 7°,47. A noter que cette pentade comprend les trois soi-disant Saints de glace.

La plus forte hausse de température a eu lieu entre la 69° et la 70° pentade; elle est de  $+5^{\circ},25$ . La plus forte baisse de température a eu lieu entre la 61° et la 62° pentade; elle est de  $-7^{\circ},67$ .

### 3° Moyennes diurnes — Anomalies

Le tableau VI fournit la classification des jours de l'année, à Genève, suivant leurs températures moyennes et conformément à la terminologie introduite par Plantamour. Il en résulte que, dans l'année météorologique 1912, il y a eu un seul jour très froid. Il n'y a eu que 15 jours à température au-dessous de zéro, moins encore qu'en 1910. Il n'y a pas eu de jour très chaud, avec une température moyenne dépassant  $25^{\circ}$ , de même qu'en 1910.

Le tableau VII fournit une classification analogue pour le Grand Saint-Bernard. La longue série de jours dont la température moyenne diurne reste au-dessous de zéro s'étend, avec de faibles et courtes interruptions, du 24 octobre 1911 au 3 mai 1912. D'autre part, la température moyenne diurne est restée constamment au-dessus de zéro du 4 mai au 17 septembre, avec aussi de courtes interruptions, que l'on trouve mentionnées, en partie, dans les deux dernières colonnes.

Ces deux tableaux fournissent, en effet, pour chaque mois et pour l'année, les dates des jours les plus froids et les plus chauds. L'écart entre les températures diurnes extrêmes est de 28°,93 à Genève et de 27°,0 au Saint-Bernard. Ce sont des écarts plutôt faibles, provenant de ce qu'il n'a pas fait vraiment froid en 1912.

VI. Classement des températures diurnes. — GENÈVE, 1912.

				NOMI	NOMBRE DE JOURS	JOUR	S				
PÉRIODE	très froids	spi	froids	· s	tempérés	rés	chands		très chands	Jour	Jour
	- 15° 10°	3 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	° 10 20 ° 0	, o e	+ 10 + 10	+ 10 + 15 + 15	+ 15° (	+ 20 + 25 + 25	+ 25° + 30 + 30	le plus froid	le plus chaud
Decembre 1911. Janvier 1912. Féwrier. Mars. Avril. Mai Juin Juillet Septembre Novembre Novembre		11-11111111	211-00	26 0 7 7           29 9	0.05.25.4       5.55.5.0	@ 9 8 9 8 9 5				-1.35 le 19 -4.06 le 31 -5.57 le 4 +3.55 le 17 3.75 le 2 11.79 le 2 12.05 le 2 12.05 le 2 14.66 le 2 -0.67 le 29 -0.67 le 29 -0.67 le 29	4. 7.60 le 27 8.55 le 7 12.92 le 24 14.47 le 28 13.20 le 6 22.50 le 13 23.36 e 23 22.50 le 13 20.14 le 1 14.88 le 5 16.11 le 1 7.21 le 10 8.66 le 26
Année météorol	1 1		25	92	110	<del>2</del> <del>2</del>	6.1	13		- 5.57 le 4 février id.	23.36 le 23 juin id.

VII. Classement des températures diurnes. — SAINT-BERNARD, 1912.

	Nomb	e de jo	urs don	t la ten	ıpératuı	e est co	Nombre de jours dont la température est comprise entre	entre	Tono	anol
рвяювя	- 25 et	- ct 20	- 15 et - 10	- 10 et - 5	et 0	et 0 + 2	+ 5 et + 10	+ 10 et + 15	le plus froid	le plus chaud
Décembre 1911 Janvier 1912 Révrier Mars Avril Mai Juin Juillet Août Septembre Octobre Novembre Décembre	11111111111	11-11111111	ω → −   ω           ∞ −	11 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	11 0 0 0 2 0 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1 0 1	120   120	%%~~~		- 11.8 le 12 - 13.5 le 8 - 15.5 le 8 - 9.8 le 8 - 6.5 le 3 - 0.5 le 17 - 0.2 le 11 - 4.4 le 26 - 7.0 le 22 - 13.1 le 14 - 13.1 le 14	- 0.1 le 18 - 2.0 le 3 + 1.3 le 29 4.7 le 3 10.5 le 23 11.5 le 23 10.8 le 16 7.2 le 24 5.3 le 18 4.8 le 16 0.7 les 29 11.4 le 16
Année météorologique. " civile	11		19	101	100 107	104 105	37	44	- 15.51e 3 févr. id.	11.5 le 23 juin id.

L'anomalie résultant de ce qu'il fait plus chaud dans la station de montagne que dans celle de plaine ne s'est présentée que deux fois, les 18 et 19 décembre 1911 dans l'année météorologique, et aussi deux fois dans l'année civile, les 6 et 10 décembre 1912.

### 4° Températures extrêmes

Les tableaux VIII et IX fournissent, pour les deux stations, les températures extrêmes indiquées par les thermomètres à minimum et à maximum. A Genève, le minimum absolu est, comme en 1910 et en 1911, sensiblement moins bas que le minimum moyen des cinquante années de 1826 à 1875 (—  $13^{\circ},3$ ). Le maximum absolu est aussi inférieur au maximum absolu moyen (+ 32°,5). Il est curieux qu'il tombe en mai, à l'un des Saints de glace. Grâce au peu d'importance de ces extrêmes, l'oscillation totale de la température,  $39^{\circ},8$ , reste sensiblement inférieure à l'oscillation moyenne ( $45^{\circ},8$ ). — Au Grand Saint-Bernard, l'oscillation extrême est de  $37^{\circ},4$ , différant peu de celles de 1910 et de 1911.

Ces tableaux fournissent en outre, pour les deux stations, les nombres de jours de gelée, où le minimum est descendu au-dessous de zéro, et de jours de non dégel, où le maximum est resté au-dessous de zéro. A Genève, ces nombres sont encore très inférieurs, cette année, aux nombres moyens des 50 années de 1826 à 1875 (91 et 21).

La dernière *gelée blanche à glace* du printemps à Genève a eu lieu le 5 avril. La première gelée blanche à glace de l'automne a eu lieu le 19 octobre.

Au Grand Saint-Bernard, le petit lac près de l'hospice a été complètement dégelé le 13 juillet et il s'est congelé à nouveau dans les premiers jours d'octobre, à une date qui n'a pas été notée exactement cette année.

### 5° Température du Rhône.

Le tableau X fournit les documents habituels sur la température du Rhône prise, comme antérieurement, vers midi, à la sortie du lac sous le pont des Bergues, à une profondeur d'un mètre au-dessous de la surface.

VIII. TEMPÉRATURES EXTRÊMES. GENÈVE, 1912.

			Nombre	de jours
PÉRIODE	Minimum Date	Maximum Date	Minimum au-dessous de 0°	Maximum au-dessous de 0°
Déc. 1911 Janvier 1912 Février Mars Avril Mai Juin Juillet Aoùt Septembre Octobre Novembre Décembre	- 3.9 le 19 - 8.5 le 31 - 7.4 le 5 - 1.5 le 9 - 0.4 le 5 † 1.6 le 3 8.4 le 18 6.5 le 4 7.3 le 17 + 1.2 le 27 - 0.1 le 19 - 4 5 le 29 - 5.6 le 11	14.4 le 21 12.5 le 7 47.4 les 31 et 26 22.9 le 27 22.0 le 6 31.3 le 12 29.6 le 19 28.8 le 13 27.9 le 1 22.0 le 5 22.5 le 29 15.4 le 10	10 11 19 2 1 	3 1 - - - - - - - - - - -
Année mét	- 8.5 le 31 janvier id.	31.3 le 12 mai id.	54 68	4 9

# IX. TEMPÉRATURES EXTRÊMES. SAINT-BERNARD, 1912.

PÉRIODE	Minimum Date	Maximum Date	Nombre Minimum au-dessous de 0°	Maximum au-dessous de 0°
Déc. 1911 Janvier 1912 Février Mars Avril Mai Juin Juillet Août. Septembre Octobre Novembre Décembre	- 13.0 le 12 - 16.7 le 8 - 21.0 le 3 - 13.6 le 8 - 16.5 le 10 - 7.9 le 17 - 4.1 le 3 - 3.0 le 21 - 2.2 le 14 - 8.1 le 27 - 10.0 le 23 - 15.8 le 14 - 12.1 le 3	+ 2.6 le 19 1 0 le 3 5.2 le 28 9.8 le 26 9.6 le 8 14 7 le 14 16.4 le 23 16.4 le 16 11.6 le 24 9.2 le 18 7.8 le 16 4.7 le 10 5.1 le 16	31 31 29 29 29 16 11 6 10 26 28 30 31	27 29 21 23 15 2 — — 10 11 26 23
Année mét » civile	- 21 0 le 3 février id.	† 16.4 les 23 juin et 16 juill. id.	276 276	164 160

X. — Température du Rhône, 1912.

PÉRIODE	Moyenne	Écarts avec la normale	Minimum	Maximum	Différence entre la température de l'eau et celle de l'air
Décembre 1911 Janvier 1912. Février Mars Avril Mai Juin Juillet Août Septembre Octobre Novembre Décembre	5.90 5.51 6.68 8.75 11.80 14.43 18.30 14.10	+ 1.06 + 0.79 + 0.55 + 0.55 - 0.03 + 0.08 - 0.91 + 0.21 - 4.55 - 3.01 - 2.74 - 1.43 - 0.27	6.2 le 29 3.5 le 30 4.6 les 5 et 6 6.0 les 6 et 9 6 6 le 3 8.5 le 17 9.0 les 4, 5 et 6 12.6 le 2 9.0 le 29 43.0 les 26, 27 et 28 8 5 le 28 6.5 le 29 6.0 les 7, 10. 14. 20, 21, 23 et 24	6.5 les \cdot et 40 6.5 le 26 7.9 le 28 11.5 le 29 15 2 le 11 8.6 le 28 21.5 le 16 17.5 le 5 45.2 les 5 et 6 13.6 le 3 10.0 le 3 7.0 le 2	+ 3.99 + 3.59 + 0.83 - 0.95 + 0.28 - 2.65 - 2.20 + 0.58 - 1.39 + 3.66 + 2.40 + 5.35 + 4.73
Année météor. Année civile .	10 59 10.48	- 0 75 - 0.86	3,5 le 30 janvier id.	21.5 le 16 juillet id.	+ 1.14 + 1.20

#### III. Pression atmosphérique

Genève. — Comme je l'ai déjà indiqué dans le résumé de l'année 1903, le baromètre de Fuess n° 1492/57, qui sert de baromètre normal depuis 1902, a été vérifié le 30 janvier 1904, et sa correction, par rapport au baromètre normal de l'institut météorologique de Zurich, est de + 0<sup>mm</sup>.21. L'altitude du zéro de l'échelle est de 404<sup>m</sup>,96, la même que pour l'ancien baromètre de Noblet, en admettant 373<sup>m</sup>,60 pour la cote absolue du repère de la pierre du Niton.

Les six observations diurnes de 7 h. du matin à 10 h. du soir se font directement au baromètre de Fuess. Les indications pour les deux observations nocturnes de 1 h. et de 4 h. du matin, ainsi que les valeurs des minima et des maxima, sont relevées sur les diagrammes du barographe à enregistrement continu de Redier.

La moyenne des huit observations trihoraires donne la moyenne diurne de la pression atmosphérique. Les moyennes

mensuelles et annuelles sont directement déduites de ces moyennes diurnes.

Grand Saint-Bernard. — Depuis 1904, les trois observations directes diurnes sont faites au nouveau baromètre de Fuess, n° 1570 100, installé à l'hospice le 5 octobre 1903, à côté de l'ancien baromètre de Gourdon. La correction de ce baromètre, par rapport au baromètre normal de l'institut météorologique de Zurich, est de  $+0^{\text{mm}}$ ,75. Son altitude, résultant du nouveau nivellement de précision exécuté en 1906, est de 2475<sup>m</sup>,8. — Les valeurs des minima et des maxima de la pression sont relevées sur le barographe horaire de Hottinger, décrit dans le résumé de 1884.

## 1º Moyennes générales — Variation diurne — Écarts

Le tableau XI donne, pour Genève, les valeurs moyennes de la pression atmosphérique pour les treize mois, les saisons et l'année, météorologique et civile; il donne en outre, pour toutes ces périodes, la variation diurne exprimée par les différences entre les moyennes générales et les moyennes des huit observations trihoraires.

Le tableau XII fournit les indications analogues pour le Grand Saint-Bernard, mais la variation diurne n'est plus exprimée qu'assez incomplètement par la différence entre les moyennes générales et les moyennes des trois observations diurnes.

Le tableau XIII donne les résultats de la comparaison entre les moyennes mensuelles et annuelles et les valeurs normales déduites par Plantamour des années de 1836 à 1875 pour Genève, et des années de 1841 à 1867 pour le Grand Saint-Bernard.

La moyenne annuelle est un peu supérieure à la normale aux deux stations, un peu plus au Grand Saint-Bernard qu'à Genève.

Les plus forts écarts négatifs sont ceux de février à Genève et d'août au Saint-Bernard. Les plus forts écarts positifs sont, pour l'année météorologique, ceux d'avril à Genève et de mars au Saint-Bernard; pour l'année civile ce sont, aux deux stations, ceux de décembre 1912.

XI. Pression atmosphérique. — GENÈVE, 1912.

	444	THE PERSON WINDS THE PROPERTY.	A LALOUR LA	or of the	The state of	, T.			
PÉRIODE	Hanteur moyenne	1 h. m.	4 h. m.	7 h.m.	10 h. m.	1 h. s.	4 h. s.	7 h. s.	10 h. s.
Décembre 1911 Janvier 1912 Février. Mars. Avril. Mai Juin Juillet Août Septembre Octobre Décembre.	727.93 726.92 726.16 726.16 727.02 726.19 726.19 726.30 729.29 727.57 727.57	m m + + + 0 .22 .22 .22 .23 .23 .24 .25 .25 .25 .25 .25 .25 .25 .25 .25 .25	mm 0.11 0.22 0.03 0.09 0.09 0.09 0.09 0.05 0.10 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.05 0.	mm 10.29 - 0.29 - 0.29 - 0.15 - 0.48 - 0.48 - 0.48 - 0.48 - 0.06 - 0.06 - 0.00 - 0.00 - 0.00	mm 0.21 0.57 0.45 0.45 0.45 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.25 0.35 0.	mm	m m m m m m m m m m m m m m m m m m m	mm + 0.27 - 0.27 - 0.14 - 0.14 - 0.43 - 0.43 - 0.43 - 0.41 - 0.43 - 0.15 - 0.15 - 0.03 - 0.03 - 0.03	+ 0.25 + 0.01 + 0.14 + 0.17 + 0.34 + 0.31 + 0.31 + 0.37 + 0.37 + 0.11 + 0.11 + 0.18
Hiver Printemps	726.26 726.71 .726.32 .728.22	+ 0.14 + 0.31 + 0.23 + 0.23	+ 0.05 + 0.11 0.00 - 0.08	+ 0.02 + 0.45 + 0.25 + 0.10	+ 0.41 + 0.38 + 0.31 + 0.40	- 0.27 - 0.21 - 0.15 - 0.23	- 0.37 - 0.80 - 0.57 - 0.47	- 0.07 - 0.44 - 0.33 - 0.12	+ 0.09 + 0.20 + 0.26 + 0.18
Année météorologique . Année civile	726.88	+ 0.33	+ 0.02	+ 0.23 + 0.23	+ 0.40	- 0.23 - 0.31	- 0.56 - 0.57	- 0.24 - 0.26	+ 0.19 + 0.20

XII. Pression atmosphérique. -- SAINT-BERNARD, 1912.

PÉRIODE	Hauteur moyenne	7 h. m.	l h. s.	9 h. s.
Décembre 1911. Janvier 1912. Février Mars Avvil Mai Juin. Juillet. Août Septembre Octobre Novembre Décembre	563.42 561.74 561.00 562.55 562.90 566.29 566.86 568.09 566.63 566.17 565.28 561.64 567.05	mm 0.23 + 0.16 - 0.37 - 0.27 - 0.33 - 0.38 - 0.36 - 0.26 - 0.34 - 0.37 - 0.19 - 0.09 - 0.19	mm, - 0.21 - 0.20 + 0.02 + 0.16 - 0.02 + 0.01 - 0.03 - 0.12 - 0.01 - 0.07 0.00 - 0.13 - 0.15	mm. + 0.44 + 0.04 + 0.35 + 0.11 + 0.35 + 0.37 + 0.39 + 0.38 + 0.44 + 0.19 + 0.22 + 0.34
Hiver	562.07 563.92 567.19 564.38 564.40 564.71	- 0.14 - 0.33 - 0.32 - 0.22 - 0.25 - 0.25	$ \begin{vmatrix} -0.13 \\ +0.05 \\ -0.05 \\ -0.07 \end{vmatrix} $ $ \begin{vmatrix} -0.05 \\ -0.04 \end{vmatrix} $	+ 0.27 + 0.28 + 0.37 + 0.29 + 0.30 + 0.29

## XIII. Pression atmosphérique. -- Écarts, 1912.

PÉRIODE	Genève	St-Bernard	Genève— St-Bernard
Décembre 1911	mm - 0.03 - 0.45 - 3.08 + 1.13 + 2.25 + 1.73 - 1.00 - 1.17 - 1.36 + 1.66 + 1.98 + 4.39	mm + 1.10 + 1.25 + 0.76 + 2.84 + 1.27 + 2.45 - 0.25 - 0.39 - 1.77 - 1.28 + 0.68 - 0.39 + 4.73	- 1.13 - 1 70 - 3.84 - 1.71 + 0.98 - 0.72 - 0.75 - 0.78 + 0.41 + 2.94 + 0.38 + 2.37 - 0 34
Année météorologique . Année civile	+ 0.24 + 0.61	† 0.52 † 0.83	- 0.28 - 0.22

XIV. Pressions extrêmes. GENÈVE, 1912.

PÉRIODE	Mininimum Date absolu Date	Maximum Date	Amplitude
Décembre 1911 Janvier 1912 Février	714.6 le 11 709.3 le 7 700.0 le 2 710.4 le 18 714.1 le 28 719.0 le 15 714.0 le 11 719.3 le 19 716.7 le 26 722.5 le 2 711.9 les 22 et 23 710.6 le 12 715.8 le 1	734.9 les 47 et 34 739.3 le 2 737.5 le 27 736.2 le 13 737.2 le 5 737.4 le 7 732.3 le 18 730.3 le 12 734.9 le 21 734.6 le 4 737.0 le 14 735.9 le 8 740.0 le 15	mm. 20.3 30.0 37.5 25.8 23.1 18.4 18.3 11.0 18.2 12.1 25.1 25.3 24.2
Année météorolog Année civile	700.0 le 2 février id.	739.3 le 2• janvier 740.0 le 15 décembre 1912	39.3 40.0

## XV. Pressions extrêmes. SAINT-BERNARD, 1912.

PÉRIODE	Minimum Date	Maximum Date	Amplitude
Décembre 1911 Janvier 1912 Février Mars Avril Mai Juin Juillet Août Septembre Octobre Novembre Décembre	mm.  553.8 le 11 547.0 le 7 541.5 le 2 551.4 le 18 551.2 le 1 560.3 le 23 556.8 le 2 560.9 le 20 561.0 les 7 et 27 560.8 le 26 550.0 le 22 545.2 le 12 555.5 le 1	mm.  570.8 le 18  572.2 le 2  573 2 le 27  574.5 le 26  572.2 le 6  573.5 le 7  573.4 le 19  572.7 le 12  571.3 le 21 et 22  571.7 le 17  573.1 le 13  570.0 le 8  573.8 le 14	mm. 17.0 25.2 31.7 23.1 21.0 13.2 16.6 11.8 10.3 10.9 23.1 24.8 18.3
Année météorolog Année civile	541.5 le 2 février id.	574.5 le 26 mars id.	33.0 id.

Le maximum de discordance entre les deux stations, dans le sens d'une plus forte pression relative à la montagne se rencontre en février, et, dans le sens d'une plus forte pression à Genève, en septembre.

2° Valeurs extrêmes de la pression atmosphérique

Les tableaux XIV et XV donnent les minima et les maxima absolus pour les treize mois et pour l'année aux deux stations.

A Genève, les extrêmes moyens et absolus avaient les valeurs suivantes :

minimum extrême moyen: 705.05

"" absolu: 700.16 (26 XII 1856)

maximum extrême moyen: 741.03

"" absolu: 748.71 (17 I 1882)

L'un des extrêmes absolus est changé : la pression minimum absolue a été notée, à l'observatoire de Genève, le 2 février 1912. Elle est maintenant de 700<sup>mm</sup>,00, différant d'ailleurs très peu du minimum absolu antérieur.

Le maximum absolu de l'année n'est pas très élevé et reste au-dessous du maximum moyen, mais, grâce au nouveau minimum absolu, l'amplitude annuelle totale est supérieure de plus de 3 millimètres à la moyenne.

Au Grand Saint-Bernard, l'amplitude annuelle est un peu supérieure à ce qu'elle était en 1911.

### IV. Humidité de l'air

La valeur de la fraction de saturation est, depuis 1901, appréciée en pour cent, et non plus en millièmes. Je n'ai conservé l'indication des dixièmes de pour cent que pour la valeur moyenne annuelle à Genève, afin de permettre la comparaison exacte avec le passé.

A Genève, la valeur de la fraction de saturation est, pour les six observations faites de jour, déduite des indications des deux thermomètres du psychromètre; pour les deux observations de nuit, 1 h. et 4 h. du matin, ses valeurs sont relevées sur les diagrammes de l'hygromètre enregistreur de Richard.

Le tableau XVI fournit, pour les huit observations trihoraires, les valeurs moyennes de la fraction de saturation, pour les

XVI. Fraction de saturation en pour cent. GENÈVE, 1912.

Fréquence relat. de la saturation	0.153 0.137 0.004 0.000 0.000 0.004 0.004 0.009 0.005 0.069 0.069	0.100 0.001 0.003 0.029	0.033
Maximum absolu	100 38 fois 100 34 % 100 1 % 99 100 1 (ois) 100 1 (ois) 100 1 (ois) 100 1 (ois) 100 3 % 100 19 %	100 73 fois 190 1 » 100 2 » 100 21 »	100 97 fois 100 78 »
Minimum	20 23 25 20 33 34 4 4 33 4 4 4 33 3 3 3 3 3 3 3 3	32 20 33 33	20 20
Fraction	877 100 100 100 100 100 100 100 100 100 1	84 66 70 76	74.2
10 h. s.	88 90 75 77 77 88 80 80 92	87 72 77 81	92.
7 h. s.	85 66 66 63 63 64 71 71 88	83 62 75	11
4 h. s.	83 6 8 21 0 51 4 8 6 6 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	77 50 53 64	61
1 h. s.	83 4 6 8 8 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	74 51 55 62	60
10 h. m.	88 78 88 78 66 66 61 61 74 74 74 74 74	84 61 65 72	717
7 h. m.	9.88886777798888889	90 78 80 84	83
4 h. m.	98 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	80 85 85	80 80 10 10
1 h. m.	98 88 88 88 88 88 88 88 88 88 88 88 88 8	89 77 83 85	83
PÉRIODE	Decembre 1911. Janvier 1912. Fevrier Mars. Avril Mai Juin Juillet Septembre Octobre Novembre	Hiver. Printemps Eté	Année météorol » civile

XVII.	ÉCARTS	DE	L	HUMIDITÉ.	GENÈVE,	1912.
-------	--------	----	---	-----------	---------	-------

PÉRIODE .	de sati	etion uration Ecarts pour 1912	de la sa	e relative aturation Ecarts pour 1912
Décembre 1911 Janvier 1912. Février. Mars. Avril. Mai Juin Juillet. Août. Septembre. Octobre Novembre. Décembre.	\$6 86 82 75 70 70 70 68 71 77 83 83 83	† 1 † 1 - 3 - 5 - 4 - 2 † 2 † 2 † 1 - 7 + 4	0.147 0.145 0.096 0.039 0.016 0.016 0.010 0.006 0.009 0.025 0.083 0.067 0.147	+ 0.006 - 0.008 - 0.092 - 0.035 - 0.016 - 0.006 - 0.002 - 0.002 - 0.021 - 0.014 - 0.055 - 0.070
Hiver	85	- 1	0.130	- 0.030
	72	- 6	0.024	- 0.023
	69	+ 1	0.008	- 0.005
	81	- 5	0.058	- 0.029
Année météorolog » civile	76.8	- 2.6	0.055	- 0.022
	76.8	- 2.4	0.055	- 0.028

treize mois, les saisons et l'année; puis les valeurs de la fraction de saturation moyenne pour les mêmes périodes; enfin les minima et les maxima absolus. Lorsque le maximum correspond à la saturation complète, le nombre des cas de saturation est indiqué. Afin de rendre l'évaluation de ces cas de saturation comparable avec celle de l'ancien système des observations bihoraires, usité jusqu'en 1883, on a continué à calculer la fréquence relative de la saturation.

Le tableau XVII donne les écarts de la fraction de saturation et de la fréquence de la saturation avec les valeurs normales des « Nouvelles études sur le climat de Genève », de Plantamour.

La fraction de saturation continue à être inférieure à la moyenne, en 1912 comme les cinq années précédentes. Le mois le plus sec est avril, au point de vue absolu comme au point de vue relatif. Les mois les plus humides sont ceux d'hiver et, au

XVIII. Fraction de saturation en pour cent. GRAND SAINT-BERNARD, 1912.

PÉRIODE	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Fract.	Min. abs.	Maximum absolu	Fréq. relat. de la satur
Déc. 1911 Janvier 1912 Février Mars Avril Mai Juin Juillet Août Septembre Octobre Novembre Décembre	66 76 68 78 84 78 80 80 83 82 80 67 61	66 73 66 70 72 66 68 66 79 76 74 67 56	68 77 67 83 89 83 84 85 84 85 84 89 83 69 61	67 75 67 77 82 76 77 77 82 82 79 68 59	12 12 10 13 26 15 14 30 16 28 20 12 8	92 100 1 fois 100 2 » 100 2 » 100 8 » 100 3 » 100 9 » 100 6 » 100 13 » 100 7 » 100 8 » 100 2 » 100 2 »	0.000 0.011 0.023 0.020 0.089 0.032 0 100 0.065 0.140 0.078 0.086 0.022
Hiver	70	68	71	70	10	100 3 fois	0.011
Printemps	80	69	85	78	13	100 13 »	0.017
Eté	81	71	84	79	14	100 28 »	0.101
Automne	76	73	80	76	12	100 17 »	0.062
Année météor.	77	70	80	76	10 8	100 61 fois	0.056
» civile	76	69	80	75		100 63 »	0.057

point de vue relatif, c'est juillet pour l'année météorologique, décembre 1912 pour l'année civile.

Il n'y a pas eu cette année de cas de grande sécheresse de l'air. La saturation complète continue à être moins fréquente qu'autrefois.

Le tableau XVIII fournit le résultat des observations faites au Grand Saint-Bernard avec l'hygromètre à cheveu d'Usteri-Reinacher.

Si l'on compare les deux stations entre elles on trouve toujours peu de différence entre la valeur de la fraction moyenne annuelle. Quant aux extrêmes ils se trouvent : le mois le plus sec en décembre 1912 au Saint-Bernard lorsqu'à Genève c'est le plus humide; les mois les plus humides, au Saint-Bernard en avril, — le mois le plus sec à Genève, — en août et en septembre. L'opposition entre la plaine et la montagne se manifeste donc de nouveau cette année.

# COMPTE RENDU DES SÉANCES

DE LA

# SOCIÉTÉ VAUDOISE DES SCIENCES NATURELLES

## Séance du 4 juin 1913

Ernest Jaccard. Procédé de calcul rapide pour l'extraction des racines cubiques. — E. Bugnion. Les yeux des insectes nocturnes.

M. Ernest Jaccard communique à la Société un procédé de calcul rapide pour l'extraction des racines cubiques, dont la découverte est due à ses recherches personnelles.

Ce procédé n'est pas, comme le procédé de M. Quinton, un procédé empirique basé sur une forte mémoire des chiffres, et dont l'approximation relativement grossière et très variable ne peut pas être appréciée a priori, c'est un procédé systématique, dont l'approximation peut être poussée aussi loin que l'on veut, et qui est à la portée de tout calculateur sérieux.

Ce procédé offre un avantage considérable de rapidité sur le procédé classique. On peut en juger par des exemples de calculs présentés par M. Jaccard et qui sont exécutés à la fois par la méthode classique et par sa méthode personnelle. Dans un cas des moins favorable à cette comparaison, le procédé usuel nécessite cent quarante chiffres de calculs pour donner trois chiffres seulement à la racine, tandis que le procédé spécial présenté ne demande que treize chiffres de calculs pour trouver quatre chiffres exacts à la racine. Si le procédé est appliqué pour chercher dix à quinze chiffres à la racine, c'est par milliers que se traduit l'économie du nombre des chiffres nécessaires au calcul.

Le procédé classique d'extraction de la racine cubique repose sur la formule :

$$(a + b)^3 = a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3$$

a représentant le chiffre de gauche de la racine et b l'ensemble des chiffres suivants (avec leurs valeurs relatives)...

M. Jaccard tire de cette formule:

$$\frac{(a+b)^3-a^3}{3a}=a+b)b+\frac{b^3}{3a}$$

L'expression (a+b)b prend d'ailleurs la forme  $(a+b')b'+(a+2b'+b'')b''+a(2b'+2b''+b''')b'''+\dots$ , etc., en remplaçant b par  $b'+b''+b'''+\dots$  ou b', b'', b'''... représentent, avec leur valeur relative, les chiffres successifs de la racine après le chiffre a. Le terme  $\frac{b^3}{3a}$  se trouve être assez petit pour être périggeble deux le selevi des trois en que tre première chiffres

être négligeable dans le calcul des trois ou quatre premiers chiffres de la racine (ou même plus dans quelques cas favorables).

Dès lors, le chiffre b' est trouvé en divisant par (a+b') (approximativement par a); on enlève le produit (a+b')b'. On obtient le chiffre b'' en divisant par (a+2b'+b'') (approximativement par a); on enlève le produit (a+2b'+b'')b''. On obtient le chiffre b''' en divisant par (a+2b'+2b''+b'''), (approximativement par a); on enlève le produit (a+2b'+b''')b'''..., etc., tant que le terme  $\frac{b^3}{3a}$  n'influe pas sur le résultat.

Voici un exemple de ce calcul:

Les produits de la forme (a + 2b' + 2b'' + 2b''')b''' sont très faciles à obtenir, et à retrancher en même temps en ne conservant vers la fin du calcul que les chiffres de gauche.

M. le Prof. E. Bugnion. — Les yeux des insectes nocturnes. De même que les yeux des chats, chiens, ruminants, brillent dans la nuit quand on les éclaire à distance, les yeux de certains insectes émettent, eux aussi, une luminosité particulière.

Les yeux d'un grand scarabée (Oryctes rhinoceros) de Ceylan brillent dans l'obscurité, lorsqu'on les éclaire obliquement, comme deux rubis du plus beau rouge. Le même phénomène s'observe chez le Xylotrupes gedeon, le Catharsius molossus et chez les Papillons nocturnes. Les yeux des Sphinx donnent une belle luminosité rouge, ceux de certains Bombyx un reflet jaune d'or.

Ce n'est pas que les organes visuels de ces insectes émettent une phosphorescence comparable à celle que produit le ver-luisant; la lumière colorée renvoyée par la rétine provient d'un phénomène de réflexion. Il s'agit toutefois d'une propriété vitale en rapport avec la structure de l'œil et aussi avec son état physiologique. On constate par exemple que les yeux d'un Oryctes plus ou moins souffreteux, affaibli par la captivité ou par le jeûne, ne brillent plus que faiblement. Il en est de même si la rétine a été fatiguée par une lumière trop vive. C'est ainsi que les yeux du Sphinx atropos, exposés pendant quelques instants à la lumière du magnésium, perdent momentanément leur pouvoir réflecteur. Il faut laisser reposer l'insecte dans l'obscurité pendant deux ou trois heures pour que les rétines recouvrent peu à peu leur pouvoir initial. (Kühne 4877.)

Les yeux à facettes des insectes se composent d'un grand nombre d'yeux simples (ommatidies) exactement juxtaposés. Ces ommatidies étant dans la plupart des cas absolument identiques, il suffit d'en étudier quelques-unes pour se faire une idée de l'œil entier.

Chaque ommatidie est formée de deux parties, l'appareil dioptrique et l'appareil récepteur.

L'appareil dioptrique comprend une pièce externe, la cornéule, petite cornée transparente, hexagonale, répondant à la facette et une pièce placée en dessous de la précédente, le cône cristalloïde. Composé de quatre segments juxtaposés, le cône se forme au sein de quatre cellules (C. de Semper) qui l'engaînent exactement.

L'appareil récepteur comprend un groupe de cellules visuelles désigné sous le nom de rétinule. Ces cellules, de forme allongée, au nombre de six à huit dans chaque rétinule, chargées de grains pigmentaires, forment par leur juxtaposition une sorte de colonnette en rapport avec le cône. Portées par la membrane qui tapisse le fond de l'œil (m. basale), elles offrent ce caractère particulier que chacune d'elles forme par différenciation cytoplasmique une pièce réfringente, le rhabdomère, et devient par là-même apte à être influencée par la lumière. L'ensemble des rétinules constitue la rétine. Chaque cellule rétinulaire émet une fibre nerveuse qui, traversant la basale, se jette dans le ganglion optique situé en dessous et transmet l'excitation lumineuse de la rétine au cerveau.

L'ommatidie est entourée de cellules pigmentaires (principales et accessoires) qui l'isolent de ses voisines et qui, l'enserrant comme un anneau, s'opposent à la pénétration des rayons obliques ou latéraux. Chaque rétinule n'est donc impressionnée que par un petit nombre de rayons (ceux qui tombent perpendiculairement sur le centre de la facette), répondant à des points déterminés des objets extérieurs. Les images de ces points, totalisées par l'en-

semble des rétinules, donnent lieu dans le fond de l'œil à une image en mosaïque perçue à son tour par le cerveau. L'image est d'autant plus distincte que les facettes cornéennes sont plus nombreuses et plus petites. Le nombre de ces facettes est chez la Libel-lule évalué à 12,000.

Les dispositions spéciales aux yeux des insectes nocturnes ont été étudiées sur le Sphinx de l'Euphorbe au moyen de coupes exécutées par N. Popoff. L'œil de ce spinx offre les particularités suivantes. La rétine, très épaisse, est infiltrée d'une substance rose qui, constamment renouvelée chez l'insecte vivant, pâlit rapidement après la mort. Cette substance (érythropsine), soluble dans l'alcool, le chloroforme, est voisine probablement au point de vue chimique de celle qui imbibe la rétine humaine. Chaque rétinule comprend deux segments distincts : un profond, élargi, de forme cylindro-conique, répondant à peu près aux deux cinquièmes de la hauteur, un superficiel, étiré en forme de fibre, répondant environ aux trois cinquièmes. La partie fibrillaire aboutit d'autre part au sommet de la gaine qui entoure le cône. Le segment profond montre sur la coupe transverse six cellules rétinulaires et à l'intérieur de celles-ci un bâtonnet réfringent (rhabdome) cannelé à la surface, formé de six rhabdomères juxtaposés. Les rétinules, qui dans leur partie profonde ont l'aspect d'une palissade très régulière, sont séparées les unes des autres par une multitude de trachées à direction longitudinale. Disposées en pinceaux d'une finesse extrême, ces trachées forment au-dessus de la basale une zone d'épaisseur uniforme (traversée par les rétinules) nettement délimitée sur ses deux faces. Les segments superficiels (fibres) sont séparés les uns des autres par de grosses cellules pigmentées (intercalaires) offrant exactement la forme de prismes à trois faces. Chaque fibre étant entourée par six de ces cellules, celles-ci forment sur la coupe transverse des figures hexagonales d'une régularité parfaite. Les grains pigmentaires sont, tant dans les cellules rétinulaires que dans les cellules intercalaires, beaucoup moins abondants que chez les diurnes. On constate au surplus que, si l'œil a été exposé à la lumière avant le moment de la fixation, le pigment est répandu à l'intérieur d'une manière uniforme, tandis que s'il a été placé dans l'obscurité, le pigment s'est accumulé en dessous des cônes, laissant les parties profondes à découvert.

L'ensemble de ces dispositions contitue un tapetum rétinien comparable au tapetum choroïdien des mammifères. Les cellules plates remplies de cristalloïdes qui chez le chat servent à renvoyer la lumière sont, dans l'œil du sphinx, remplacées par le réseau trachéen (rempli d'air) fonctionnant lui aussi comme un miroir réflecteur. La réflexion de la lumière est facilitée d'autre part par

la migration du pigment du côté de la surface. La belle teinte rouge que prend la lumière réfléchie est due vraisemblablement à l'érythropsine.

Quant à l'utilité du tapetum, l'idée la plus plausible est que, réfléchis par le réseau trachéen, les rayons renvoyés du fond de l'œil impressionnent une deuxième fois les cellules visuelles. La vision dans la demi-obscurité serait, grâce à cette « réflexion », notablement renforcée, (Exner 4889.)

Il y a une autre hypothèse. Peut-être pourrait-on supposer que certains rayons obscurs sont, par l'effet d'une action chimique, transformés en rayons visibles au moment où ils sont réfléchis au fond de l'œil? Le fait est que les yeux des animaux nocturnes (mammifères ou insectes) donnent dans certaines circonstances une luminosité très belle, alors que la lampe qui les éclaire ne paraît briller que faiblement. Cette dernière explication est toute-fois difficilement admissible.

# Séance du 21 juin

- E. Gagnebin. Sources boueuses de la plaine de Bière. Paul-L. Mercanton. Expédition suisse au Groenland. C. Dusserre. Les substances phosphorées du fourrage des prairies.
- M. E. Gagnebin parle des sources boueuses de la plaine de Bière, exposant les résultats auxquels étaient arrivés MM. de Tribolet et Rochat en 1877, et cherchant à préciser certains points de leur théorie.

Ces bonds sont des sources intermittentes, émergeant par une cheminée au fond d'un cratère qui peut atteindre des dimensions considérables (jusqu'à 60 mètres de diamètre), et déversant un limon abondant qui peut remplir presque entièrement ce cratère. Elles entrent en activité après les fortes pluies du printemps, parfois aussi en automne.

On distingue les bonds jaunes, au N. W. de la plaine, déposant un sable quartzeux coloré par du sesquioxyde de fer, et les bonds bleus, qui se trouvent entre l'Aubonne et le Toleure, et dont le

limon est surtout argileux, d'un gris bleu foncé.

Ces sources sont alimentées entièrement par l'eau ou la neige tombant sur la plaine quaternaire de Bière, formée d'argile à blocaux surmontée d'un dépôt de cailloutis glaciaire ou interglaciaire, avec de minces bancs argileux. Le niveau piézométrique n'étant pas le même pour tous les bonds, pouvant même varier de 3 à 4 mètres entre des cratères très voisins, il faut admettre que

les nappes aquifères qui leur servent de réservoir ne communiquent pas entre elles, ce qui s'expliquerait par une ondulation de la surface de l'argile à blocaux, formant des sortes de cuvettes de profondeurs différentes. C'est, en effet, à la surface de cette argile inférieure que l'eau des bonds bleus se charge de boue.

Empêchée de gagner la surface par les bancs argileux des cailloutis, cette eau est mise sous pression soit par le poids du sol détrempé qui la recouvre et qui chercherait à s'affaisser, comme le croit M. P.-L. Mercanton, soit par la charge de l'eau tendant à descendre, sous la plaine faiblement inclinée au S. E. L'eau limoneuse se creuse alors une cheminée par les endroits de moindre résistance jusqu'à la surface, où elle s'épanche. Et c'est par les effondrements causés par l'élargissement de cette cheminée que se forme peu à peu le cratère, au fond duquel émerge la source.

Les bonds jaunes, beaucoup moins importants, dont l'eau se charge du sable abondant dans le dépôt glaciaire ou fluvioglaciaire supérieur, ont sans doute leurs réservoirs à un niveau plus élevé que celui des bonds bleus, déterminés cette fois par les couches d'argile fréquentes, intercalées au milieu des cailloutis.

M. Paul-L. Mercanton fait un récit succinct de l'Expédition suisse au Groenland, dirigée en 1912 par le Dr A. de Quervain, à laquelle M. Mercanton a pris part et à laquelle la Société vaudoise a témoigné son intérêt par un don de 500 fr. prélevé sur le

budget de la Fondation Louis Agassiz.

L'expédition avait pour but principal la traversée du continent groenlandais de la baie de Disco à Angmasalik, sur la côte Est, suivant un itinéraire jadis indiqué par Peary. Cette traversée de quelque 700 kilomètres devait être faite par le D<sup>r</sup> de Quervain et trois compagnons, MM. Fick, Gaule et D<sup>r</sup> Hoessli. En outre, un groupe de soutien composé des D<sup>rs</sup> Stolberg, Jost et Mercanton, après avoir collaboré aux préparatifs et aidé aux premières étapes, devait revenir s'installer en marge de l'inlandsis pour y faire des études météorologiques et glaciologiques.

MM. Stolberg et Jost enfin devaient passer l'hiver 1942-1943 à Disco, pour y poursuivre les recherches aérologiques commencées

en 1942.

Le conférencier retrace les péripéties de l'expédition en s'aidant d'une importante série de diapositifs coloriés avec soin.

Il n'y a lieu ici d'insister que sur les résultats scientifiques de l'expédition, dont la presse quotidienne a narré en son temps les détails pittoresques.

La traversée, commencée en un point de la région du Torsukatak, par 69° 45″ de latitude nord, le 40 juin 4942, s'est heureusement achevée à Angmasalik, le 4er août. La colonne expéditionnaire

(trois traîneaux, trente chiens, quatre hommes) n'a pas quitté l'inlandsis du 20 juin au 29 juillet. Elle a marché en ligne droite vers le sud-est et a atteint le 43 juillet le point culminant de la traversée, aux deux tiers de sa route, par 2505 mètres d'altitude.

Nansen, dans sa traversée mémorable de 4888, le long du

64° parallèle, avait dépassé 2700 mètres.

Un point important est donc fixé par la traversée récente : il n'y a pas sur le continent groenlandais qu'un seul centre de glaciation et le relief rocheux submergé par les glaces se fait encore sentir à la surface de l'inlandsis. Ceci départage en faveur de l'hypothèse de Drygalski contre celle de Nansen. La traversée de Koch et Wegener, actuellement en voie d'exécution, nous renseignera, espérons-le, bientôt plus complètement.

Les explorateurs suisses ont pris soin de relever au théodolite les hauteurs du contour apparent de l'inlandsis, de 20° en 20° d'azimut, à chaque campement. Combinées avec les mesures hypsométriques ces mesures nous donnent de l'inlandsis non seulement un profil linéaire, mais bien un relevé de surface en forme de ruban large de plusieurs dizaines de kilomètres. La pente de l'inlandsis, accentuée vers les côtes, surtout l'orientale, est très faible dans l'intérieur du continent.

Des observations météorologiques régulières ont été faites en corrélation avec celles du groupe installé à la côte ouest. La température est restée au-dessous de zéro aussi longtemps que l'altitude a dépassé 4000 mètres, hauteur à partir de laquelle le névé succédait à la glace nue. Le minimum thermométrique a été de —23° C., pendant une tempête de neige, le 12 juillet, à 2500 mètres. L'expédition a beaucoup souffert du vent glacé soufflant de l'intérieur avec des vitesses supérieures, la plupart du temps, à 40 mètres par seconde, chassant continuellement la neige poudreuse de l'inlandsis. Elle a rencontré de dangereux lacs gelés, puis, jusqu'à 150 kilomètres dans l'intérieur, des crevasses sournoises, heureusement évitées.

A quelque cent kilomètres de la côte est, dans le prolongement du Sermilikfjord, elle a reconnu l'existence de chaînes de hautes montagnes [« Pays suisses »], dont le sommet le plus élevé, mesurant 2760 mètres, a reçu le nom de Mont Forel.

L'expédition a pu vérifier l'existence, indiquée par Nansen, d'un centre anticyclonique, située au culmen de l'inlandsis.

Ses mesures lui ont révélé une anomalie de la déclinaison magnétique du plus haut intérêt au centre du continent.

Quant au groupe de l'ouest, il a stationné auprès de l'inlandsis à 540 mètres d'altitude et à 9 kilomètres de la mer, du 22 juin au 34 juillet, y poursuivant, outre des observations météorologiques régulières, des mensurations glaciologiques. En dehors d'observations de tout genre, son effort principal s'est porté sur la détermination exacte de la vitesse d'écoulement de l'inlandsis en un point où il vient calmement se dissiper en terrain relativement uni. Une triangulation de 47 points a été établie et répétée à cinq semaines d'intervalle dans des conditions rendues difficiles par le mauvais temps et surtout le vent violent et persistant soufflant de l'intérieur parfois à plus de 20 mètres par seconde [72 km./h.].

Des déterminations de vitesse et d'ablation ont été faites aussi sur un effluent de l'inlandsis n'atteignant pas la mer. Enfin, le groupe a tenté d'atteindre, pour y travailler, un nunatak émergeant de l'inlandsis à quelque 25 km. au nord de la station. Après de nombreuses reconnaissances à travers des courants de glace déchirés, le plan était en bonne voie d'exècution lorsqu'à 40 kilomètres du nunatak une débâcle glaciaire provoquée par le mauvais temps, en détruisant un dépôt de vivres établi à grand'peine, a rendu impossible tout avancement ultérieur. Le temps a manqué pour renouveler la tentative.

La topographie du terrain séparant l'inlandsis du fjord voisin a été fixée sommairement, puis le groupe, descendu au bord de la mer, y a poursuivi pendant la première quinzaine d'août à la fois ses mesures glaciologiques et ses observations de ballons-pilotes, commencées en mai à Holstensborg.

La vitesse d'avancement du front de l'Ekip Sermia, le grand effluent atteignant la mer à Port-Quervain, a été mesurée également.

Des déterminations magnétiques sommaires ont été faites partout où c'était possible.

Le D' Hoessli, outre une pratique médicale très appréciée des Groenlandais, s'est occupé de mesures anthropologiques. Des mesures d'électricité atmosphérique ont été faites en outre par M. Gaule avant, pendant et après la traversée. M. Mercanton a contrôlé l'état de certains glaciers du Blaesedal à Disco, qu'il a trouvés en recul. Enfin des collections de roches, plantes, crânes et documents photographiques ont été recueillis.

Tout ce matériel documentaire est en travail. MM. Jost et Stolberg y ajouteront bientôt l'importante contribution de leurs recherches aérologiques de l'hiver dernier.

M. C. Dusserre. — Les substances phosphorées du fourrage des prairies.

Les combinaisons du phosphore jouent un rôle si important dans l'économie animale qu'il est intéressant de connaître sous quelles formes elles se trouvent dans les aliments. Nous avons fait, en collaboration avec MM. P. Chavan et L. Tschumy, quelques recherches à ce sujet pour le fourrage des prairies, qui cons-

titue la principale nourriture de nos herbivores-domestiques, en distinguant trois groupes de composés :

1º Les phosphatides, dont les principaux sont les lécithines, substances colloïdales se rapprochant des corps gras, dont le rôle physiologique, quoique encore mal établi, est certainement important; elles sont formées par l'union de l'acide phosphorique avec la glycérine, les radicaux d'acides gras et une base azotée, appelée choline. On les extrait par dissolution dans l'éther et l'alcool bouillants.

2º Les phosphates, combinaisons de l'acide phosphorique avec diverses bases ménérales qui se dissolvent dans les acides étendus, en même temps que la phytine (acide oxyméthylène-diphosphorique), qui est décomposée en acide phosphorique et inosite.

3º Les nucléo-protéides ou nucléines, albuminoïdes phosphorés que l'on rencontre toujours dans les noyaux des cellules animales ou végétales et qui sont insolubles dans les réactifs précédents.

En dosant donc le phosphore de ces trois groupes de composés dans l'herbe de diverses prairies, nous avons trouvé que, pour 100 partie de phosphore total, il existait sous ces diverses formes:

	Geschinen	Juriens	Solliat
P. lécithique	4,0 0/0	4,0 0/0	6,8 0/0
P. minéral et phytique	54,3 %	55,8 °/0	54,8 %
P. nucléique	41,7°/o	$40,2^{-0}/_{o}$	$38,4^{\circ}/_{\circ}$

Comme la qualité du fourrage, les proportions des diverses substances phosphorées varient aussi d'une année à l'autre, comme nous avons pu le constater pour la prairie de *Juriens*:

	<i>1910</i> :	<i>1911</i> :	<b>1912</b> :
P. lécithique	4,0 °/o	7,8 °/ <sub>0</sub>	6,8 º/o
P. minéral et phytique	55,8 °/0	62,1 %	$61,1^{-0}/_{0}$
P. nucléique	$40,2^{-0}/_{0}$	30,1 %	32,1 º/o

La majeure partie (plus de la moitié) du phosphore du fourrage se trouve donc engagé sous forme de combinaison minérale ou de phytine; 30 à 40 % se trouve dans les nucléo-protéides et une proportion qui n'a pas atteint 40 % dans nos analyses, existe dans les lécithines,

La fumure phosphatée (superphosphate, scorie Thomas), appliquée aux prairies, augmente la proportion du phosphore contenu et cette augmentation porte surtout sur le phosphore minéral et phytique, comme nos analyses nous ont permis de le constater. Cette augmentation du phosphore dans le fourrage peut être

constatée chaque fois que l'on emploie des engrais phosphatés et nous en citerons deux exemples :

	Sans fumure	Superphosphate	Super. potassique
Juriens 1912	0,108 %	0,191 0/0	$0,199$ $^{\rm o}/_{\rm o}$ phosphore
Solliat 1912	$0,157^{-0}/_{0}$	$0,235^{-0}/_{0}$	0,233 º/o »

Les rendements en fourrage sec de ces deux prairies ont été les suivantes par hectare :

	Sans fumure	Superphosphate	Super. potassique
Juriens	2495  kg	2775  kg	3690 kg fourrage sec
Solliat	1490 »	3057 »	4000 » »

Les poids de phosphore contenus dans ces récoltes sont donc les suivants :

	Sans fumure	Superphosphate	Super. potassique
Juriens	2,70  kg	5,30  kg	7,34 kg
Solliat	<b>2,</b> 34 »	7,18 »	8,92 »

Nous avons dosé séparément les trois groupes de combinaisons phosphorées indiquées ci-haut; en admettant pour les lécithines un dosage moyen de 4  $^0/_0$  en phosphore, de 5  $^0/_0$  pour les nucléoprotéides et supposant que tout le phosphore minéral et phytique se trouve sous cette dernière forme, nous trouvons qu'il a été produit à l'hectare les poids suivants de ces substances :

### Juriens :

	Sans fumure	Superphosphate	Super. potassique
Lécithines	$4,60\mathrm{kg}$	6,85 kg	9,50 kg
Nucléo-protéides .	17,70 »	22,44 »	31,88 »
Phytine	6,32 »	15.00 »	20,60 »
Solliat:			
Lécithines	3,95 »	10,45 »	19,75 »
Nucléo-protéides .	17,96 »	46,46 »	61,36 »
Phytine	4,92 »	17,05 »	19,43 »

L'emploi des engrais phosphatés sur prairies, complétés s'il est nécessaire par des sels potassiques et azotés, augmente donc considérablement la quantité de substances phosphorées produites sur une même surface, fait de grande importance pour la nutrition des animaux. Le fourrage récolté est non seulement plus abondant, mais plus riche, ce qui permet une alimentation plus intensive du bétail.

Ce que nous venons de dire du phosphore s'applique également

à l'azote, dont la proportion suit une marche parallèle; le fourrage des prairies fumées est aussi plus riche en substances albuminoïdes, dont la quantité est parfois plus que doublée.

# Séance du 2 juillet

Paul Dutoit. Orientation de la chimie physique. — Les puits soufflants de Bisel (Haute-Alsace).

- M. Paul Dutort fait une communication sur l'Orientation de la Chimie physique (voir aux mémoires).
- M. Paul Dutoit présente une courte note sur les pnits soufflants de Bisel (Haute Alsace) qu'il a eu l'occasion de visiter récemment. Il s'agit de deux puits, distants de 3 km., forés sur l'ancienne plaine du Rhin, d'une profondeur de 30 m. environ, qui possèdent la particularité d'aspirer l'air lorsque la pression barométrique augmente et de le refouler lorsque la pression diminue. Ce phénomène est dû, comme on le sait, à l'existence de vastes cavités souterraines, communiquant avec l'air extérieur par les puits. Ce qui est intéressant dans le cas particulier, c'est l'importance de ces échanges gazeux, qui doivent atteindre plusieurs milliers de mètres cubes, et le fait que la nature du terrain (Sandkies) ne laissait pas supposer l'existence de grandes cavités souterraines. Ces puits ont été décrits récemment par M. le Dr Herrings. (Das Wasser, 1913), et mériteraient d'attirer l'attention.

### Séance du 22 octobre

- H. Blanc. Nouvelles dragues et nasses. F. Cornu. Présentation de quelques insectes. J. Perriraz. Le Sempervivum arachnoideum. H. Faes. Deux espèces de champignons. —
- M. H. Blanc, professeur, présente à l'assemblée les nouvelles dragues et nasses dont se servent ses élèves pour la récolte des organismes de la faune profonde de notre lac. (Voir Bulletin.)
- M. F. Cornu fait circuler quelques insectes vivants qu'il a capturés, et prie le Musée Zoologique de bien vouloir en faire la détermination.
- 1. De très petites fourmis exotiques carnivores, de couleur rousse, présentant des caractères de termites, introduites accidentellement avec des plantes d'origine tropicale, et acclimatée dans une serre chaude.

2. Mouches ressemblant à première vue à la mouche commune, mais qui apparaissent vers l'équinoxe d'automne, en se réfugiant très nombreuses dans un local lambrissé bien éclairé et très exposé au soleil, situé aux combles de son habitation, fourmillant contre les vitres pendant le jour et se blottissant serrées les unes aux autres pendant la nuit sur la boiserie des fenêtres, pour disparaître dès le printemps.

Deux autres espèces de très petits insectes ailés, dont l'une à reflets métalliques verts, se trouvant mêlés avec ces mouches.

Enfin, une petite larve, hérissée de longs poils noirs, laquelle produit sur le bois un tic-tac semblable à celui d'une grosse montre de poche, a été capturée vivante dans un cadre en bois de sapin.

M. J. Perriraz: Le Sempervivum arachnoïdeum est une plante qui se rencontre très fréquemment en Valais dans les terrains granitiques; elle croît aussi bien dans les fissures de rochers que dans les alluvions; le calcaire ne lui est pas favorable. Existetil deux variétés de Sempervivum arachnoïdeum, l'une croissant dans les sables, l'autre dans les rochers? Le problème ne peut se résoudre que par des mensurations.

Les joubarbes aranéeuses vivant dans les sables sont en général de plus grande taille que celles croissant dans les rochers; il n'a pu être établi de courbes indiquant la variation du nombre des fleurs, ces valeurs-là variant dans de grandes proportions : une moyenne de 42,2 fleurs a été trouvée. Un fait intéressant à noter est la corrélation complète entre le nombre des pétales, celui des étamines et celui des pistils; les étamines sont toujours en nombre double de celui des pétales et des pistils. Les courbes de variations sont très régulières et ont été obtenues par 2556 mensurations.

Le groupe des joubarbes vivant dans les rochers est moins variable dans le nombre des fleurs; une moyenne de 7,62 a été obtenue. Le nombre des pétales a donné une courbe moins asymétrique que celles du groupe précédent; 2979 mensurations ont été faites. De l'allure générale des différentes courbes s'ensuit que l'on a affaire à une seule espèce, vivant aussi bien sur les rochers que dans les sables.

Toutes ces observations ont été faites aux Haudères en 1913.

M. H. Faes présente deux espèces de champignons, un bolet comestible et un agaric fausse oronge, ayant crû l'un à côté de l'autre. On sait depuis longtemps que ces deux types vivent dans le voisinage l'un de l'autre, mais jamais M. Faes n'en avait vu deux exemplaires aussi rapprochés.

### Séance du 5 novembre

George Montandon. Des tendances actuelles de l'ethnographie à propos des armes de l'Afrique. — J. Perriraz. Trèfles à folioles multiples.

M. Dr George Montandon: Des tendances actuelles de l'ethnographie à propos des armes de l'Afrique.

Ce terme même d' « ethnographie » n'est pas, pour tous les auteurs, celui qui convient au genre du sujet traité. Les pays de langue française sont en effet les seuls où le terme « ethnologie » soit l'équivalent d' « anthropologie spéciale » (étude des races) et où le terme « ethnographie » englobe ce que dans tous les autres pays on distingue sous les noms d'ethnographie (étude descriptive des manifestations humaines) et d'ethnologie (cette même étude, mais comparée et raisonnée).

L'ethnologie, comprise selon ce dernier sens, est de date récente. Elle a été rattachée jusqu'ici soit aux études géographiques; elle s'apparente en effet à la géographie par l'emploi des mêmes méthodes graphiques et synthétiques.

L'attachement indéfectible que les primitifs manifestent pour les formes et les coutumes qui leur ont été léguées permet d'établir des rapports de parenté entre certains peuples, aujourd'hui éloignés les uns des autres, et d'éclairer le problème de l'apparentement des civilisations. L'étude des armes permet entre autres d'effectuer de tels rapprochements.

Ainsi les boucliers de l'Afrique se laissent répartir entre trois genres fondamentaux. Le sud du continent est occupé par le bouclier de peau non tannée, allongé, mobile autour d'une baguette verticale servant de poignée - bouclier africain par excellente. Le second genre de bouclier est rond, de cuir apprêté, à poignée centrale fixe. Ce bouclier se trouve surtout en Ethiopie; il est d'origine asiatique. Le troisième genre de bouclier se trouve dans le bassin du Congo. Alors que les deux premiers genres étaient faits de matériel animal, celui-ci est toujours fait de matériel végétal. — Il existe en outre divers sous-genres. Le bouclier cafre est africain. Le bouclier éthiopien est asiatique. Le bouclier congolais est-il autochtone? - Non. Depuis que des études récentes ont découpé du reste de l'Afrique une aire de civilisation bien caractérisée, recouvrant le bassin du Congo et la côte de Guinée, nous savons que le bouclier de ces contrées est de même origine que celui de l'Océanie, qu'il est maléo-nigritique.

Etant donné la conception de l'œcumène, ou surface habitée de

la terre, telle que l'a formulée Ratzel — conception d'après laquelle l'Atlantique ne fut pas franchi avant les temps modernes — la civilisation maléo-nigritique sera venue par Madagascar et le cours du Zambèze. Par la suite des temps, les migrations continuelles nord-sud et vice-versa, à l'est des grands lacs, refoulèrent cette civilisation à l'ouest du continent.

Les arcs se laissent également répartir entre trois genres qui se superposent approximativement aux trois genres de boucliers. Au point de vue de la répartition relative de l'arc et de la lance, on constate que la lance prédomine surtout selon les axes est-ouest et nord-sud du continent, voies qu'on toujours suivies les peuples à forte organisation sociale et militaire dans leurs migrations. Les lances ne présentent que deux formes fondamentales. Dans le sud de l'Afrique la base du fer s'enfonce dans la hampe (forme primitive), dans le reste du continent la hampe s'enfonce dans la base évasée du fer. Des îlots rompent la monotonie de cette répartition, ainsi celui qu'a atteint le conférencier au pied sud-ouest du massif éthiopien, dans lequel îlot se retrouve la forme du sud de l'Afrique.

Des sabres et conteaux de formes différentes se trouvent dans le nord de l'Afrique. Le sud n'a qu'un poignard simple dérivant du fer de lance. Le Congo enfin a des poignards particuliers, d'une étonnante richesse de formes.

Le centre de l'Afrique a une arme qui ne se rencontre en aucun autre point du globe : le fer de jet, manche métallique sur lequel s'embranchent trois à quatre lames. Quoique ayant empiété sur l'aire maléo-nigritique, cette arme ne s'y rattachait pas à l'origine et provient du Baghirmi.

La tâche des ethnologues est loin d'être terminée. Non seulement nous n'avons pas de documents complets sur chaque tribu, mais une carte-répertoire des tribus africaines fait défaut. Les coutumes indigènes disparaissent et s'il est vrai que l'armement indigène se maintiendra plus longtemps qu'on ne pouvait l'espérer, depuis que la contrebande des armes est sérieusement entravée, ce répit n'est que relatif et partiel. Les hommes de métier sont trop rares, alors que quelques notions d'ethnologie sont cependant faciles à acquérir. Les observateurs, même d'occasion, apporteraient, s'ils étaient plus nombreux, leur contribution utile à la publication d'un atlas d'ethnologie.

La démonstration était appuyée par des cartes, des dessins et par la présentation de boucliers appartenant aux collections privées du D<sup>r</sup> Jacques de Montmollin, Neuchâtel, D<sup>r</sup> Fritz Eduardoff, Zurich, I<sup>er</sup> lieutenant Georges Grellet, Lausanne, et du conférencier.

M. J. Perriraz : Trèfles à folioles multiples.

Une étude de cette question a été faite dans « Espèces et Variétés », de H. de Vries; étude importante dans laquelle l'auteur arrive à des conclusions que nous ne pouvons adopter entièrement.

L'origine de cette duplication qui donnera naissance à des trèfles à 4, 5, 6, 7...n folioles doit provenir d'après nous de deux causes : 1º une cause héréditaire; 2º une cause nutritive. Après une année spécialement humide, les trèfles à 4 ou 5 sont plus nombreux, les phénomènes généraux de la nutrition ayant été modifiés, d'où réaction par anomalie de la part de la plante; on rencontre quelquefois des trèfles à deux feuilles mais ils sont plus rares. On peut voir fréquemment, quand les facteurs de nutrition sont en cause, des passages successifs s'accuser du stade à 3 folioles dans celui à 4, puis à 5 et même un nombre plus grand; ce sont les cas où une ou plusieurs nervures secondaires acquièrent un développement anormal et entraînent la déformation de la partie correspondante du limbe. Ces parties peuvent se détacher complètement et former ainsi des folioles supplémentaires. Lorsqu'on a affaire à des cas de ce genre, les exemples se produisent sans suite, ce sont de véritables anomalies au sens strict de ce mot; on pourra les observer une année et ne plus les retrouver l'année suivante.

Quand par contre les facteurs héréditaires jouent un rôle prépondérant, les duplicatures se retrouvent d'année en année sur les mêmes plantes, les conditions biologiques restant les mêmes. La disposition des folioles sur le pétiole transforme la feuille ternée en une feuille pennée; dans les cas de nutrition anormale elle reste palmée, les folioles naissant sensiblement au même point.

Il est bien évident que dans les cas à influences héréditaires marquées, les phénomènes généraux de la nutrition pourront également se faire sentir; ils seront mis en évidence par les différences de grandeur des folioles. Nous estimons que ces derniers facteurs sont d'ordre très secondaire. Qu'il y ait alors des variétés riches et des pauvres, cela ne fait aucun doute, car les cultures pédigrées nous confirment le fait mais nous ne croyons pas devoir apporter à cet élément une importance par trop considérable.

# BULLETIN SCIENTIFIQUE

## PHYSIQUE

A. RIGHI. NUOVE ESPERIENZE SULL'ANODO VIRTUALE NEI TUBI A RAGGI MAGNETICI. Rendiconti della R. Academia dei Lincei. vol. XXII, série 5a, 2º sem., fasc. 6º. Rome, septembre 1913. Lorsque sous l'action d'un champ magnétique il se forme, avec une étendue qui dépasse la normale, un faisceau de rayons cathodiques présentant certains caractères qui lui ont fait attribuer le nom de faisceau de rayons magnéto-cathodiques ou de rayons maguétiques, on observe parfois sur le prolongement de ce faisceau, un autre faisceau avant la couleur et les caractères de la colonne positive d'une décharge ordinaire. C'est à ce prolongement lumineux que le professeur Righi a donné le nom de colonne secondaire. Or, si l'on promène le long de cette colonne secondaire un faible électro-aimant, la colonne lumineuse se déforme comme s'il y avait dans une certaine région un anode (anode virtuelle) et vers l'extrémité du tube deux cathodes. Righi donne l'explication suivante de l'anode virtuelle : « Les couples ion-électron sont incessamment détruites par les collisions moléculaires, mais il s'en forme des nouvelles en quantité naturellement décroissante en allant vers les endroits où l'intensité du champ est moindre. Il arrive ainsi, que les ions positifs et les électrons provenant de la scission des couples, se transportent par leur vitesse propre vers le fond du tube, que les derniers atteindront facilement en grand nombre, tandis que les ions positifs s'arrêteront avant et formeront ainsi l'anode virtuelle ». Cette note explique la cause des résultats différents obtenus par MM. T. More, E. Riemann et Mauchly, et conséquemment elle critique leur interprétation de cet ordre de phénomène. Les faits nouveaux relatés dans le présent travail de Righi sont du plus haut intérêt et ils semblent en effet, comme le pense l'auteur, très favorables à sa théorie, car elle seule peut les expliquer et même les prévoir, surtout dans le cas très important et fort discuté, des modifications produites par l'introduction dans le tube, au lieu de l'air raréfié, d'autres gaz à poids moléculaires rapprochés comme N. O. CO dont les poids moléculaires respectifs sont (28, 32 et 28); ou assez éloignés comme CO, (44) et H (2). Dans ses précé-

dentes expériences avec l'air raréfié l'auteur avait déjà constaté que l'anode virtuelle se forme, le champ magnétique restant constant, à un endroit d'autant plus éloigné de la cathode que le degré de raréfaction était plus élevé, donc que le nombre des molécules aptes à arrêter les ions positifs était plus petit. Or dans le cas des gaz cités ci-dessus l'auteur a trouvé (le champ magnétique et la pression restant invariables) que l'anode virtuelle se forme très loin de la cathode dans H, beaucoup moins éloigné dans N. O et CO et à une distance très petite dans CO. En même temps la longueur complettive du phénomène lumineux (rayons magnétiques et colonne secondaire) varie d'une manière analogue, Aussi dans les vapeurs d'éther ou de chloroforme (74 et 119) arrive-t-on difficilement à pouvoir observer ces phénomènes. Il suffit de quelque trace de ces vapeurs pour que certains gaz, comme l'hydrogène et l'oxygène par exemple, présentent des grandes difficultés à la réalisation du phénomène de l'anode virtuelle. L'auteur a reconnu que souvent l'anode virtuelle semble constituer un nuage assez étendu de ions positifs, mais si on se sert d'un tube d'au moins un mètre et demi de longueur on obtient des résultats assez nets, permettant de construire une courbe avant pour abcisses les distances de l'anode virtuelle à la cathode et pour ordonnées les intensités du champ magnétique.

Th. T.

# MESURES DU COURANT ÉLECTRIQUE

### PASSANT DE L'ATMOSPHÈRE A LA TERRE

faites chaque jour à Fribourg, à 2 h. 30 du soir par M. le prof. Gockel

### NOVEMBRE 1913

	NOVEMBRE 1913						
Date	у—	λ+	$\lambda + \lambda - \lambda$	P.G.	Courant		
1	116	122	1.04	101	81	pluvieux	
2	137	142	1.04	101	94	couvert	
3	143	161	1.13	116	116	»	
4	76	69	0.91	0 jus- qu'à 81	_	pluie	
5	101	115	1.14	116	84	couvert	
6	113	121	1.07	135	105	»	
7	227	242	1.06	-30 jus-		pluie dans le voisinage	
				qu'à +77		1 3	
8	120	130	1.08	107	90	couvert	
9	167	168	1.00	131	146	»	
10	75	92	1.23	150	85	brumeux	
11	28	27	0.97	137	25	»	
12	60	68	1.13	80	34	brouillard faible.	
13	218			0 jus-	_	pluie	
				qu'à -220			
14	86	100	1.16	162	101	couvert	
15		_			_	pluie	
16	199	193	0.97	56	73	» faible	
17	164	185	1.13	86-123		couvert	
18	83	97	1.17	164	102	>>	
19	165	155	0.94	83	88	»	
20	71	85	1.20	94	145	brouillard	
21	54	51	0.94	97-181		»	
22	53	72	1.36	285	118	brumeux	
23	63	49	0.77	140	53	nébuleux	
24	64	67	1 03	< 50		pluie	
25	41	42	1 04	130	36	pluvieux	
26	103	110	1.07	93	66	nébuleux	
27	131	135	1.03	+270 jus- qu'à -95	_	pluie .	
28	51	44	0 86	< 50	_	>	
29	129	145	1.12	99	90	clair	
30	63	69	1.09	230	100	nébuleux	
	l ,			<u></u>	1		

### **Abréviations**

 $\lambda-=$  conductibilité par ions négatifs en unités électrostatiques  $\times$   $10^6$   $\lambda+=$   $^{\circ}$   $^{\circ}$  positifs  $^{\circ}$   $^{\circ}$   $\times$   $10^6$  P. G. = gradient du potentiel en volt par mètre.

Courant vertical, en unités électrostatiques  $\times 10^8 = (\lambda - + \lambda +) \times P.G.$ 

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

### FAITES A

# L'OBSERVATOIRE DE GENÈVE

PENDANT LE MOIS

### DE NOVEMBRE 1913

- Le 1, taibles chutes de pluie dans la matinée, pluie depuis 8 h. du soir.
  - 2, pluie dans la nuit.
  - 4, pluie intermittente de 11 h. 10 m. à 8 h. du soir.
  - 5. pluie dans la nuit et à 7 h. du soir.
  - pluie dans la nuit et depuis 9 h. du soir; première neige sur le Jura et le Môle.
  - pluie dans la nuit et pendant la plus grande partie de la journee : fort vent le matin et le soir.
  - 8, pluie intermittente depuis 5 h. du soir.
  - 9, pluie dans la nuit : rosée le soir.
  - 10. rosée le matin et le soir.
  - 11, pluie dans la nuit et à 7 h. du matin ; brouillard le soir.
  - 12, pluie dans la nuit, à 7 h. et à 10 h. du matin; pluie intermittente l'après-midi.
  - fort orage et pluie pendant la nuit; pluie pendant la plus grande partie de la journée.
  - 14, pluie dans la nuit et à 7 h. 15 m. du soir.
  - 15, pluie à 1 h. du soir.
  - 16, pluie dans la nuit, à 10 h. du matin. à 1 h. et à 4 h. du soir.
  - 17. rosée le matin : pluie à 1 h. du soir.
  - 18, faible rosée le soir.
  - 19, faible pluie le matin : rosée le soir.
  - 20, rosée le matin et le soir.
  - 21, brouillard le matin : première gelée blanche à glace.
- les 22 et 23, brouillard le matin : pluie depuis 4 h. du soir.
- le 24, pluie pendant la plus grande partie de la journée.
  - 25, pluie dans la nuit et à 7 h. du matin.
  - 27, rosée le matin ; pluie à 4 h. du soir.
  - 28. gelée blanche le matin ; pluie à 10 h. du matin et à 1 h. du soir.
  - 29, brouillard et gelée blanche le matin.
  - 30, rosée le soir.

# GENEVE - NOVEMBRE 1913

IE	Nombre	# : c x = t + : - c x = 2 x x + : - : - x x 2 x x + : - : : : : : : : : : : : : : : : : :	128
PLUIE	Hanteur 24 h.	###	143.5
Durée	d'inso- lation	4× 00 - 0 = 10 = 00 = 00 = 0 = 00 = 00 = 0	6.93
	Moy.	x 2010 x x 21 - 21 - 21 - 21 - 21 - 21 - 21	7.0
NÉBULOSITÉ	9 E	356555555	5.9
Nébu	- di	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	7.3
	-1 E	~	».
	Dominant Vit. may.		3.64
	inant		
	Dom	SS   SS   SS   SS   SS   SS   SS   S	
VENT	9 h.	SSS SS	
	1 h.	N.W.E. 1  S.S.W.	1
		100000-0000	
	7 h.	ESSE	
	Вакоскарне Міп.   Мах.	8 3 3 3 3 3 3 3 5 5 5 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	
+	Barog Min.	88888888888888888888888888888888888888	
ATMOSPHERIQUE 700mm	Ecart av. la norm.	+++++1	+ 3.40
JOSPHERIC	Moyenne 8 Obs.	25.72.23.25.25.25.25.25.25.25.25.25.25.25.25.25.	29.25
	9 h.	8.598 8.30 9.40 9.40 9.40 9.40 9.40 9.40 9.40 9.4	20.41
Pression	1 h.	3.50 3.30 3.30 5.00 5.00 5.00 5.00 5.00	38.98
	7 h.	88.88 9.99 9.80 18.88 9.99 18.88 18.88 9.99 18.88 18.88 18.89 18.8	29.33
Jour	mois		Milit

# GENÈVE - NOVEMBRE 1913

Jour			1	Pemperature	лве		manual processor market		FRAC	FRACTION D	DE SATURATION	ATION EN	0 0 5		Temper.	Temper, du Rhone	Limmi
siom mois	7 h.	1 h.	9 h.	Moyenne 8 Observ.	Ecart avec	Min.	Max.	7 h.	1 h.	9 h.	Moyenne 8 Obs.	Moyenne Ecart av.	Min.	Max.	Midi	Ecart avec	mètre
	0	- 0	0			0	u								c	0	mm.
	x:+	+15.8	+13.8	+	+ 3.69	+ 6.3	+14.3	1-6	7.7	20	100	?) +	02	96	13.4	+ 1.7	1535
o. ₹	11.0	50.0			62.9	7.3	20.0	96	50.	16	833	0	53	86	1	-	1580
က	10.5	16.9	 		+ 6.48	ж со	18.3	45	6.5	- N	ž	33	000	96	13.7	+ 2.3	1555
7'	10.2	13.1	?? !!		17.1-4	0.6	13.6	87	96.	16	6.80	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1,	100	13.5	+ 2.2	1545
.c	11.7	15.2	13.6		+ 6.80	10.1	z.:21	36.	66	9.	7.	· · ·	-5	96	13.6		1510
တ	. S	12.7	%. O	<b>G.</b>	+ 3.27	30.	13.6	75	51	91	25	-12	30	<del>-</del> 5.	13.2	: 01 : 01 -+	1515
~	6.4	6.3	0.3		+ 0.37	4.0	S. ::	??	70		9	c.	55	6.	10.5		1530
x:	0.1	9.1	7.1	6.59	4 0.85	6.5	9.7	500	33	ž	20%	-	65	93	00	6.8 -	1500
ۍ إ	6.1	16.7	s. I	<u>ڻ</u>	+ 3 91	5.1	16.7	96	56.	86	81	77	53	86	1	1	1555
07	7.0	12.0		œ	+ 3.30	.00 .00	12.3	36	77	96	150	:: +	7	96	1.	2/	1575
7	7.5	10 0	œ x	œ	+ 3.05	5.1	10.2	95	91	:9	16	+10	12	286	11.3	6 0 +	Lion
23 2	z i	10.3	11.4		10.1+	. j	13.1	ž.	Ŧ.;	96	96	+12	16	S.:	11.7	+ 1.5	1600
<u> </u>	7.0	. c.	0.6	ò	+ 3.53	6.3	12.0	97	X	76	35	x +	33	x:	13.0	+ 1.3	1645
Ţ;	1.0	9.4		į-	+ 2.86	1.7	10 0	ŝ	99	Z.	137	ි ටා - 1	6.5	16	11.7	+ 1	1620
15	2.0	9.7	00.	ò	+ 3.61	0 9	10.5	76	7.7	7.0	30	· 0	69	96	11.0	÷.:-	1615
97	 	3.5	} 		+ 3.81	G.5	£.6	75	7.4	36	7.6	2	1	66	1		1595
- :		0.01	x.	x	+ 1.17	5.5	?? []	5	9.0	3	.cs	+ 1	53	96	1-	0:	1670
x 9	D :	11.3	? :0		+ 3.55	<del>-</del>		- 16	0.2	† 6	27	:: +	20	513	0.,	÷ ;	1595
<u>.</u>	ж r Ф <del>-</del>	13,1	2.9		00.7+	3.0	14.3	6	72	1-6	68	10	7.1	96	7.5	- 1.8	1590
0.2°	?} : 	N 0	٠٠ ا ا		+ 1.66	+ 1.5	×.	93	₹	95	91	+	8	26	5.6	+ 0.3	1575
?≥	0.5		9.7		+ 1 02	8.0	12 6	6. 6.	90	ŝ	6% 6%	10	3	100	0.5	+ 1.4	1540
?? ? ?? ?		× :	9		+ 2.76	ુ: + કુ:ે	 	∞ 3.	12	97	88	s. +	2	S.	10.5	6.1+	1560
% ç	- 1 3 - 1 3	».	:0:	7.13	+ 3.79	?!	10.4	£.	7.	?;	36	+	Z.	<b>%</b>	1	!	1555
7 16 2 0	200	0.0	· ·		- 60°1 +	77	0.9	#6	3	6.	95	+10	170	86.	10.5	+ 1.8	1535
	0.7	 	- c	1.20	+ 1.30	-T.	10 20	97	98	90	33	i	<u>x</u>	86	10.3	+ 1.7	1540
0 20	+ - + -	0.0	2.3		10.1	7.7	2 9	T.	Z	0.0	C.	?/ +	20	96	10.0	+ 1.5	1585
7 3		ر ت يار د	7 P	œ.	99.0 +	9.0	17	27	2	33.	6 <del>%</del>	+	50	76	0.0	+ 1.1	lolo
C 0	N 0	n :	2 0	I	69.1 +	<u>-</u>	0.0	9.	26	<u>.</u>	96	+111	55	ž.	% C.	+ 1.5	1500
S 6	~ -	0:0	× .		+ 2.76	?)	11.3	66	iĝ.	<del>-</del> <del>-</del> <del>-</del> <del>-</del>	66	× +	13	100	10.0	×. — +	1520
)ş.	0.1+	0.,+	+ %+	 	16:1+	- · · · +	?! !- +	06	2	đ.	95	10	5	ž.	1	1	1535
-																	
Mois	+ 6.19	+10.21	+ 7.35	07.7 +	+ 3.15	+ 1.41	411.22	06.	11	68	98	+ 3			10.51	16.0+	1533
		-											naden.				

# MOYENNES DE GENÈVE. - NOVEMBRE 1913

Correction pour réduire la pression atmosphérique de Genève à la pesanteur normale : |- 0 nom. 02. — Cette correction n'est pas appliquée dans les tableaux.

Pression	atmosphérique	:	700 mm	+-
----------	---------------	---	--------	----

	1 h. m.	4 h. m.	7 h. m.	10 h. m.	1 h. s.	4 h. s.	7 h.s.	10 h. s.	Moyennes
	******	103.00	mm	mm	mm	mm	101111	10110	111111
Tre déc	26 26	26.00	26 22	26 45	25.50	25.02	25.31	25.71	25 81
2° »	27.67	27.67	28.07	28 48	27.90	27.91	28.29	28.75	28.09
3° »	33.82	33.63	33.69	34.41	33.54	33.61	33.90	34.05	33.83
Mois	29.25	29.10	29.33	29.78	28 93	28.88	29.17	29.50	29.25

### Température.

	0	0	o	0	0	o	O	0	0
l™ déc.	+827	+809	+ 8.36	+11.44	†13 58	+12.14	+10.32	+9.39	+10.20
2e »	6.95	6.58	6.80	8.56	10.18	9.37	8.36	7.30	8.01
3° »	3.67	3 47	3.44	4.87	6.87	6.93	5.82	4.44	4.90
Mois	+ 6.30	+ 5.95	1 6 19	1 8.99	+10.21	+ 9 48	± 8 47	+ 7.04	+ 7.70

## Fraction de saturation en 0/0.

	» Mois	95 92	95 92	94 90	92 81	86 77	85 80	90 86	90	86
3e	»	92	91	89	85 09	79 0e	82	86	04	87
2e		വര	0.4	00	OM '	70	0.0	O.C	00	07
1:0	décade	89	89	88	75	67	72	82	88	- 81

Dans ce mois l'air a été calme 394 fois sur 1000.

Le rapport des vents  $\frac{\text{NNE}}{\text{SSW}} = \frac{16}{56} = 0.26$ 

# Moyennes des 3 observations (7h, 1h, 9h)

Pression atmosphérique	29.25
Nébulosité	7.2
Température $\begin{pmatrix} 7+1+9\\ 3\\ 7+1+2 \times 9 \end{pmatrix}$	+ 70.92
7+1+2×9	+ 7".78
4	
Fraction de saturation	85 "/0

### Valeurs normales du mois pour les éléments météorologiques, d'après Plantamonr:

I lan bantour .	
	mm
Press. atmosphér (1836-1875)	725.85
Nébulosité (1847-1875).	7.8
Hauteur de pluie (1826-1875).	74 4 0
Nombre de jours de pluie. (id.).	11
Température moyenne (id.)	- 4°.55
Fraction de saturat. (1849-1875).	83 %

# Observations météorologiques faites dans le canton de Genève Résultats des observations pluviométriques

Station	CÉLIGNY	COFFEX CHARREAL	CHATRLAINK	SATIGNY	ATHENAZ	COMPRABLES
Hauteur d'eau]	134.9	130.6   123.0	123.8	132.8	133.9	134.2
Station	VEYRIER	OBSERVATOIRE	COLOGNY	PUPLINGE	JUSSY	HERMANCE
Hauteur d'eau en mu.	108.4	143.5	117.9	140 0	122.3	120.2
Insolation à .	Jussy : 4	9.5 h.				

# OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES

FAITES AU

# GRAND SAINT-BERNARD

PENDANT LE MOIS

### DE NOVEMBRE 1913

- Le 1, fort vent et brouillard.
  - 2, très fort vent le soir : neige.
- du 5 au 9, neige tous les jours.
- le 6, très forte bise le matin et tres fort vent le soir.
  - 7. très forte bise le soir.
  - 11, très fort vent le matin : neige le matin : brouillard le soir.
- du 12 au 17, neige tous les jours.
- le 12, très fort vent pendant tout le jour.
  - 13, violent vent le matin et brouillard.
- les 15, 16 et 17, très forte bise.
  - 17 et 19, brouillard.
- le 22, très forte bise le matin : brouillard et neige le soir.
- les 23, 24, 25, 26 et 28, neige.
  - 23, 25, 26, 27 et 28, brouillard.
- le 23, très violent vent pendant toute le jour
  - 24, très forte bise le soir.
- les 25, 27 et 28, très violente bise pendant tout le jour,

# GRAND SAINT-BERNARD - NOVEMBRE 1913

Jour		PRESSION	TON AT	MOSPHER	ATMOSPHERIQUE 500mm	+ mu				VENT				NEBULOSITE	SITE	Pluie	
ub us si ou	-i h.	1 h.	9 h.	Moyenne 3 Obs.	Ecart av.	BAROG Min.	Вакоскарие Мін.   Мах.	7 h.	1 h.	. 9 h.	Dominant		7 b.	1 h.   9	h.   Моуеппе 3 Obs.	Hauteur (24 h.)	Hauteur (24 h.)
-	mm.	mm.	mm.	mm.	nim.	mm.	mm.	.11.5		.115 &		•	, 01	10 10		mm.	em.
	20.00		000	T. C.	- (	5 3	0 0				. W C Z	· -	2 ?			_	•
÷≀ :	200	2 3	0.07	2.0	- y	6.00	0.00				omles 0	<b>-</b>	2 -				:
۰ -	0.00		2	0.6.	0 :	# C	2 - 2		112		1 continu	_			_	: : :	:
7 1	6.19	07.1	90	00.00	7:00	0.0%	T 0		0 55.		l var.		21			_	
a :	0.10	1.00	51.10	0.50	0.7	0.00	000.0			I OE.	. Val.	_	2			_	
0 (	2.5	0.22	2.70	27.6	1	0.10	0.00 0.00	NE.	5 VE.	1 2 4	2 Z Z	⊣ ়	<u>.</u> ?			_	
- 0	00.1 2.1.2	000	7:10	96.0	و و په د	000	5.00.1	ZZ.	NE.	NE.	d colmo	4	· -			0.10	# 00
k c	0.10	65.0	1.50	7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7	y = +	51.5	55.5	. N. S.		SW	S.W.	-	+ =	) (1 ) (1		19.1	
. =	64.3	0.10	× 1 22	5 7 5	) ^ · ·	64.5	3.73			N. S.		-	2 =		-		
7	2 13	65.3		100	) X		67.5	SIL	3 SW.	S S S	I SW.	(ئ)	2	10 10		, j	
12	000	0.80	0.00		+	65.3	69.5	1111	2 SW.	4 SW.	2 SW.	~	10		) 10	_	
22	61 7	60.6	00.00	61.0	9.	6.00	65.3	S.W.	1 SW.	OSW.	. 118	П	10	10 3			16
Ŧ	57.1	58.1	13.80	C. X.C.	G.4 -	57.4	59.5	NE.	I SW.	0 SW.	lavar.		10	? 10		_	
15	59.0	59.5	63.1	60.5	0.5	58.8	6:3	ZE.	2NE.	2 NE.	INE.	2	10		10	_	
16	61.3	65 0	6.80	65.8	+ :::		68.1	ZE.	SNE	2 NE.	I NE.		10			6.0	?
1,	0.03	F*659	72.2	70.5	x.:-+	68.7	27:27	Z.	2 NE.	3 NE.	NE	?/	10			:	:
<u>x</u>	0.17	71.9	x.	51.9	4 9.5	  	15.0	ZZ:	1.2%	I NE.	INE	_	0		_		:
10	7.5.1	12.5	72.5	1.5.	+ 10.1	72.0	12.5	スモ	INE.	I NE.	ONE.	_	_		_	:	:
97	73.3	73.1	72.8	1- 21-	+ 10.4	7.5.1	73.1	Z.	ONE.	O NE.	l calme		0	0	_	:	:
₹	12.3	71.1	3.07	11.3	5. % +	69.4	13.5	NE.		1.5%	SW.	_	0				:
33	68.5	. X.	- T. Y.O.	58.0	+ 6.1	2 7.0	6.00	ジン		1.8/1.		_	10		= -	٠	io (
£,*	67.3	66.3	%: €:3:3	S. C.	+ 3.6	62.1	Z. 1.9	17.2		3 SM.	. 18.0	· · ·	0 .	10 10			55
~}	61.8	61.7	03.6	62.4	+		64.3			I NE	22 Z		0			3,	33
5.5	65.1	66.1	67.3		+ 1.1	64.3	1.5	: : : :	S.NE.	TVE	SZ.	50	01			c. 	·9
36	07.50	68.4	8.69	68.9	+ 9 +		S. S. S.				o calme		10			_	:
	6.69	0.69	6.80	69.1	0.1 +		5.0 5.0 5.0	Z.		5 NE.	INE.		_	10 10	-	??	12
20,	68.5	69.I	20.6	69.4	+ 7.1	68.0	- I -		5 NE.	2 NE	SZZE.	10	10			:	:
50	71.2	15.4	73.2	15.55	+ 10.3	71 0	73.5	ZE.	INE.	I NE.	SZE.	_	0	0		:	:
30	0.55	13.5	- 27	73.0	† 11.0	12.4	73.3	NE.	ONE.	ONE.	0 calme		0	=	-	:	:
											-	-			=	_	
Moix	66.39	66.51	F8.99	06.58	4 4.55							_	6.5	6.9 6.	0.5	238.9	238 238
												-	1			-	

# GRAND SAINT-BERNARD - NOVEMBRE 1913

	Max.	-	00	00	10	20	X	Y.	265	16			00	9	000	.96	:96	1-6	16	?'.	XC.	50	70	× 5.	×5.	7.0	86.	33	16	00	×.	40		
0 0	Min.   X																		4															
ATION EN	Moyenne '  3	=	00	23	27	- 22	17	69			. =		- =		Z.		3	2	- 60	?!	33	-			- :	1 1	11		Si	38	55	+	-	
FRACTION DE SATURATION		-	=	_	_	_	_			_			_	=-		_	_	-							_			_		_			_	
TION D	9 h.																		3 6															3
FRAC		-											-						15						-					_		_	-	0~
	- i h.	_	100	100	30	90	7	3 5	. 5	3 3	200	2. 3	100	100	007	3 0	1 10		: :5	× ×	76		81.	96	×.	93	6	6.6	10	16	7.	- 5	_	5
	Maximum	5	6.0 -	+ 1.6	,		7		· · ·				? ? -	1 :		2 -	; =	2 : :	-	+	0.	-:-	- 1.1	:0	0.00	21	- 6.1	0.6	20	-	•	· / ·		5
		-	33.	0 2	7.				c -				2.3	9.0	0.1		5. 7	0.0		210	5.	0	0.0	21	77	20.	0.6	ox.	· ·	: c	2 10		0.0	
	Minimum		1	1	1	1			1		1	1	1	1	1	-	1 1			ı	1	1	1	1	1	-	1	1	1					
	Ecart avec la normale	0	1.2	4	5			- (- - (-	. 0	0 3	2 7	? ? ? ?	: : : :	0.0	0.0	# 5 8) c	0.0	n -	7.0	) T	0.0	; :c	7	6.0	•	0.7	~	=	7 - 0	1 1-	7 10	0.0	9.1	1
URE		_	-	+		- +		-	1	1	! -	+ +	⊢ →	<b>-</b> -	+		+-	-	-	-				- +			- 1		! -!				+	
TEMPÉRATURE	Moyenne 3 Observ.	С	- 2.0	+ 0		- -		1	0° ;	0.0	2°0 -	0.1	1.7		o - -	# C 5) = 1	l 4 k 5 c		ا ت ت ت	200	1	· -	1	6.	× ×	10	4.7		- 10 - 10			1 -		
TE	===		6.1		916		? :		0.0	9 7			· ·	· ·			e) c	0.3	· · ·			· ! ~		0.00	· ×	. ! ~	. –			1 3				
	9 heures			7					1	- 9	1	1	1	1	1	1	7 E	1	G -	1 51	2 50	1	, -1		1	1	1						= +	
	1 heure	5	_	20 1	-	20	· -	0.0	D 0	7:5	9.0	:	0.1	7 1 → 3	c -	1.0	0.2	ກຸດ <del>ປ</del> ິດ	· ·	; ;	2 -	2 2		> ×	; <del>-</del> ;	·		2 10	2 10		0.0	1.0	>≥	
		-	6 6			÷ 1	0.0		0.1		9.	×0.	>> 0	0:	~ 1	0.	- - -	) i	- 1	- 10	· -	-	0.0	0 10	0.00	. ?	110	0.0	÷ -	- -::	ė r	0.0		
	7 heures		3			· -		1	1	000	ი. 1	1		7.		-	0,1	0:	ن د ک	0.3	i 0	0 -	1 0	1 1	0 01	9 -6	1 1	- 0	0 %	0 2	0 0	1 -	→ +	
Jour	du mois		-	. ?	5 0	o -	<del>.</del> 1	٥.	: D		x:	s ;	9:	1	2	<u> </u>	1	0	21	7 7	0 0	000	7.7	; ;	3 00	3 -	15	2 7	575	7 7	0.3	27	000	

# MOYENNES DU GRAND SAINT-BERNARD. - NOVEMBRE 1913

Correction pour réduire la pression atmosphérique du Grand Saint-Bernard à la pesanteur normale : — ()\*\*\*\*\*.22. — Cette correction n'est pas appliquée dans les tableaux.

Fraction de saturation en 0/0

	7 h. m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne	7 h.m.	1 h. s.	9 h. s.	Moyenne
1 <sup>re</sup> décade	64:44	64.59	64.48	64.50	81	72	86	80
Se »	66.23	66.34	67.22	66 60	86	86	83	85
;} e	68.50	68.61	68.81	68.64	77	78	78	78
Mois	66.39	66.51	66.84	66.58	81	79	82	81
			Tem	pérature.		Δ	loyenne.	
	7 h. m.		1 h. s.	9 h. s	7 +	8	7 +	1+2 \ 9
	o		0	0		0		0
1re décade	-3.00	_	0.17	-2.37		1.85	_	1.98
Эe »	-3.63		1.58	-3.57	_	2.93	_	3.09
3.6 "	- 4.59	_	2.83	- 4.24	_	3.89	_	3.97
Mada	> 74		1 82	- 3 30		9 80	-	3 01

Dans ce mois l'air a été calme 244 fois sur 1000

Le rapport des vents 
$$\frac{NE}{SW} = \frac{81}{58} = 1.40$$

Pression atmosphérique : 500 mm +

# Pluie et neige dans le Val d'Entremont.

Station	Martigny-Vi	lle	Orsières	Bourg-St-Pierre	St-Bernard
Eau en millimètres	86.9	1	88.4	74.9	238.9
Neige en centimètres	_		_	47	238

# BIBLIOTHÈQUE UNIVERSELLE

ARCHIVES DES SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

# TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TOME TRENTE-SIXIÈME (4<sup>me</sup> PÉRIODE)

1913 — Nos 7 à 12

	D
L'influence des Alpes sur la marche séculaire des élé-	Pages
ments du magnétisme terrestre, par Jules Maurer	5
Influence de la rapidité des variations du champ magné-	
tisant sur l'hystérésis alternative, par A. Schidlof et	
M <sup>u</sup> Catherine Chamié (avec les planches I et II)	13
Recherches sur les spectres de réflexion de composés du	
néodyme par Paul Joye	41
Idem (suite et fin)	113
Petite notice sur une réaction photochimique, par $Fr\'ed$ .	
Reverdin	59
Observations météorologiques faites aux fortifications de	
Saint-Maurice pendant les mois de juin, juillet et	
août 1912	61
Note préliminaire sur la détermination des éléments criti-	
ques du méthane, par Ettore Cardoso	97
De la pyroélectricité et de la piézoélectricité, par Edouard	
Riecke	101
Idem (suite)	216
Idem (suite)	305
Idem (suite et fin)	405
Archives, t. XXXVI. — Décembre 1913.	14

Théorie mathématique de l'échelle musicale, par Alph.	Ü
Vaucher (avec pl. III et IV)	139
Idem (avec pl. V) (suite)	239
Idem (suite et fin)	334
Sur les trajectoires d'une particule matérielle électrisée	
dans un champ magnétique, par Richard Birkeland	197
Observations météorologiques faites aux fortifications de	
St-Maurice pendant les mois de septembre, octobre et	
novembre 1912	258
Sur l'analyse des gaz combustibles par explosion, par	
Enrique Hauser	326
Observations météorologiques faites aux fortifications de	
Saint-Maurice pendant l'année 1912, par Raoul Gau-	
tier et Henri Duaime	357
Idem (suite et fin)	462
Note sur la vitesse de la lumière et le principe de Carnot,	
par Edouard Guillaume	401
Spectres de réflexion de quelques composés du prasé-	
odyme, par Paul Joye	431
Remarques sur le mécanisme de la réaction chimique, par	
G. Baume	439
Constitution des trinitro-p-aminophénols et des trinitro-	
p-anisidines, par Frédéric Reverdin et Raphaël Meldola	443
Sur la Eunicella Verrucosa (Pall.), par Th. Studer	458
Interférences des rayons Röntgen, par M. von Laue (tra-	
duit de l'allemand par Ed. Guillaume)	493
La magnétochimie des composés du fer, par B. Cabrera	
et E. Moles	502
Note sur la force de Laplace ou force de Biot et Savart,	
par L. de La Rive	519
Une orientation de la chimie analytique, par Paul Dutoit	521
La déhiscence des calices capsulaires chez les Capparida-	
cées, par John Briquet	534
Résumé météorologique de l'année 1912 pour Genève et	
le Grand Saint-Bernard, par Raoul Gautier	549

# Compte rendu de la séance de la Société suisse de physique du 9 septembre 1913, à Frauenfeld

Pages

Auguste Piccard. Perfectionnements de la Technique calorimétrique. - H. Zickendraht. Réceptions radiotélégraphiques avec différents aériens. - Albert Perrier et II. Kamerlingh Onnes. Sur l'aimantation des mélanges d'oxygène et d'azote liquéfiés et l'influence de la distance des molécules sur la susceptibilité paramagnétique. - M. Alder. Magnétisme des alliages métal-cuivre. K. Beck. Sur le magnétisme de cristaux individuels (Ferrite). -A. Einstein. Bases physiques de la théorie de la gravitation. — M. Grossmann. Considérations mathématiques sur les méthodes et les problèmes de la théorie de la gravitation. - Albert Perrier. Un procédé pour rendre la température homogène dans les fours électriques. - Ch.-Eug. Guye. Le principe d'une méthode dynamique de mesure instantanée des forces. - Ed. Guillaume. Les étoiles variables et la théorie de Ritz. - Ed. Sarasin et Th. Tommasina. Constatation d'un phénomène semblable à l'effet Volta à l'aide de la radioactivité induite......

265

# Compte rendu de la séance de la Société suisse de chimie du 9 septembre 1913, à Frauenfeld

F. Reverdin. Dérivés des anisidines. — J. Piccard. Contribution à la connaissance des colorants du triphénylméthane. — W. I. Baragiola. Etude du jus de raisin et du vin. — E. Philippe. De la sublimation quantitative. — M. Hausmann. Sur le dégagement d'hydrogène sulfuré dans les matières animales. — A. Pictet et M. Bouvier. Sur la distillation de la houille dans le vide. — E. Briner et N. Boubnoff. Vitesse de décomposition de l'oxyde d'azote. — E. Briner et A. Kuhne. Sur le mécanisme de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb. — E. Schär. A propos du Lignum nephriticum. — Fr. Fichter et R. Stocker. De l'oxydation électrolytique du toluène. — Fr. Fichter. Abréviation du terme équivalent-gramme. — O. Scheuer. Détermination des poids atomiques de l'argent, du soufre et du chlore.

368

# Compte rendu des séances de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève

Séance du 17 avril 1913. — Th. Tommasina. Max Abraham et le champ gravitationnel....

68

Séance du 8 mai. — E. Penard. Observations sur un infusoire du genre Cothurnia. — Th. Tommasina. Sur le mouvement absolu, le repos apparent et la relativité des vitesses et des trajectoires.

276

	Pages
Séance du 5 juin. — J. Carl. Sur une anomalie dans la segmenta- tion de certains Diplopodes. — Th. Tommasina. Pierre Prevost et la théorie corpusculaire gravifique de Le Sage	279
Séance du 3 juillet. — Ed. Sarasin et Th. Tommasina. Constatation d'un phénomène semblable à l'effet Volta à l'aide de la radioactivité induite. — E. Briner. Sur le rôle des atomes comme fac-	
teurs de la vitesse de réaction	284
capsulaires chez les Capparidacées	472
Séance du 6 novembre. — J. Briquet. Carpologie comparée et fénestration siliculaire des Thysanocarpes. — Ed. Sarasin et Th. Tommasina. Contribution à l'étude de l'effet Volta à l'aide de	
l'émanation radioactive R. Chodat. Monographies d'algues en cultures pures	473
Compte rendu des séances de la Société vaudoise	
des Sciences naturelles, à Lausanne	
Séance du 18 décembre 1912. — P. Murisier. L'influence de la lumière et de la chaleur sur la pigmentation cutanée des poissons. — A. Rosselet. Ionisation de l'atmosphère et radiation solaire. — H. Faes et F. Porchet. Etude sur la qualité et la production de quelques cépages rouges. — Paul-L. Mercanton.	
Variations récentes des glaciers du Groenland. — Id. Sur la grandeur du grain de l'inlandsis groenlandais	72
dois en 1912. — Ad. Burdet. Mœurs des oiseaux de Hollande	77
Scance du 22 janvier — C. Dusserre. La culture du sol à la dynamite. — Paschoud. Notice sur l'astronome vaudois Loys de Cheseaux. — R. Mellet, LW. Collet et O. Lütschg, Jaugeages par	
voie chimique	78
vations sur la végétation en 1912 à Vevey et ses environs. — Wilczek. Idem. — Faes. Agaricus camerophyllus. — Mercanton.	
Anomalie extraordinaire du mois de janvier 1913 Séance du 19 février. — J. Harris. Les peuples de l'Afrique cen-	81
trale. Impressions de voyage	173
Séance du 5 mars. — Pelet et Parchet. Compositions des préci- pités formés par le silicate de sodium (verre soluble) avec diffé- rents sels métalliques. — M. Duboux. Bilan des acides du vin	173
Séance du 19 mars. — Paul Dutoit et Marcel Duboux. Le traite- ment du mildew de la vigne. — PL. Mercanton. Les troubles	
atmosphériques en 1912	382

TABLE DES MATIÈRES	601
	Pages
Séance du 2 avril. — Wilczeck. Sisymbrium Sophia, L. — H. Faes.	0.15
Sur une vigne d'essais	385
Séance du 16 avril. — Ch. Linder. Voyage scientifique aux Bermudes. — PL. Mercanton. Variations des glaciers	387
Séance du 7 mai. — H. Blanc. Biologie du Dixippus morosus. — E. Bugnion. Phyllies de Ceylan. — H. Blanc. Présence de l'Apsilus vorax dans le lac Léman. — Arthur Maillefer. Démonstration d'un appareil de Galten	388
partie suisse du massif des Aiguilles Rouges. — PL. Mercanton. La constitution de l'atmosphère terrestre d'après les plus récents documents parus.	479
Séance du 4 juin. — Ernest Jaccard. Procédé de calcul rapide pour l'extraction des racines cubiques. — E. Bugnion. Les yeux des insectes nocturnes	571
Séance du 21 juin. — E. Gagnebin. Sources boueuses de la plaine de Bière. — Paul-L. Mercanton. Expédition suisse au Groenland. — C. Dusserre. Les substances phosphorées du fourrage des	
prairies	575
sique. — Les puits soufflants de Bisel (Haute-Alsace)	581
Séance du 22 octobre. — H. Blanc. Nouvelles dragues et nasses. — F. Cornu. Présentation de quelques insectes. — J. Perriraz. Le Sempervivum arachnoïdeum. — H. Faes. Deux espèces de	~1
champignons	581
Séance du 5 novembre. — George Montandon. Des tendances actuelles de l'ethnographie à propos des armes de l'Afrique. — J. Per-	F 101
riraz. Trèfles à folioles multiples	583
Compte rendu des séances de la Société de Chimie	
de Genève	
Séance du 14 novembre 1912. — E. Ferrario et G. Fels. Dérivés du pyrène. — S. Reich et H. Melik-Agamirian. Acide azoxy-phénylpropiolique	159
Séance du 16 décembre. — A. Brun. Polymorphisme de la silice.  E. Durand et E. Briner. Formation des acides nitreux et nitrique à partir des oxydes d'azote et de l'eau. — E. Briner. Sur la limite de formation des composés dits endothermiques aux températures élevées. — E. Ferrario et M. Dull. Bromuration de l'acétyl-métacrésol.	160

	Pages
Séance du 23 janvier 1913. — D. Maron et C. Fox. De l'influence exercée par les groupes CO et NO <sub>2</sub> sur la mobilité des atomes de chlore chez les composés aromatiques. — E. Ferrario et A. Kassatkine. L'écarlate Ciba G	163
Séance du 13 février. — G. Baume et M. Basadonna. Recherches sur la cémentation par les gaz, — H. Terrisse. Séparation des crésols du goudron. — L. Fürstenberg et F. Reverdin. Dérivés nitrés de la p-phénétidine. — F. Reverdin. Sur la trinitro-p-phénétidine fusible à 127°.	164
Séance du 8 mai. — A. Pictet Formation de caoutchouc à partir du pétrole. — A. Brun. L'eau des micas	166
Séance du 19 juin. — A. Bach. Perhydridase végétale. — A. Rilliet et L. Kreitmann. 6-Amino-pipéronal. — S. Reich et S. Köhler. Acide m-nitro-phénylpropiolique	168
Séance du 5 juillet. — A. Pictet et S. Malinowski. Essai de synthèse de la corydaline. — J. Amann. Emploi des teintes d'interférence obtenues par la polarisation chromatique pour caractériser et définir exactement les couleurs. — E. Briner et N. Boubnoff. Vitesses de réaction dans les gaz comprimés. — E. Ferrario et M. Xiezopolska. Sur la réaction de Grignard. — P. Dutoit. Perfectionnements à la méthode d'analyse des vins par la détermination de la conductibilité électrique	170
BULLETIN SCIENTIFIQUE	
PHYSIQUE	
A. Righi. Nouvelles recherches sur les rotations ionomagnétiques	86
à rayons magnétiques	586 87
Dr Max Planck. Leçons de thermodynamique	175
mande »  E. Muret et PL. Mercanton. Les variations périodiques des glaciers des Alpes suisses	177 293
des glaciers des Alpes suisses.  FA. Forel. Les lacs	294

## CHIMIE

	rages
F. Kehrmann, E. Havas et E. Grandmougin. Sur les	
bases colorées des matières colorantes quinone-imidiques	294
Jean Piccard. Des couleurs de second ordre et des sels	
holo- et meri-quinoïques	394
— Des sels holo- et meri-quinoïques de la benzidine	392
— De l'autoxydation des sels chromeux	482
F. Kehrmann, E. Havas et E. Grandmougin. Contribu-	
tion à la connaissance des matières colorantes aziniques.	483
Liste bibliographique des travaux de chimie faits en	
Suisse	178
Mesures du courant électrique passant de l'atmosphère	
à la terre, faites à Fribourg, à 2 h. 30 du soir, par	
$A.\ Gockel.$	
Mois de Juin	88
» Juillet	188
» d'Août,	296
» Octobre	484
» de Novembre	588
OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES	
faites à Genève et au Grand Saint-Bernard	
Observations météorologiques faites pendant le mois de	
juin 4913	89
Observations météorologiques faites pendant le mois de	.00
juillet 1913	189
Observations météorologiques faites pendant le mois	
d'août 1913	295
Observations météorologiques faites pendant le mois de	
septembre 1913	393
Observations météorologiques faites pendant le mois	
d'octobre 4913	485
Observations météorologiques faites pendant le mois de	
novembre 1913	589



## TABLE DES AUTFURS

POHR LES

# ARCHIVES DES SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

SUPPLÉMENT

## A LA BIBLIOTHÈOUE UNIVERSELLE

ANNÉE 1913, Tomes XXXV et XXXVI (Quatrième période)

#### A

Alder. Magnétisme des alliages métal-cuivre, XXXVI. 269.

Amaduzzi, L. Masse lumineuse de Righi dans une décharge avec différence de potentiel alternative, XXXV, 92.

Amann, J. Emploi des teintes d'interférence obtenues par la polarisation chromatique pour caractériser et définir les couleurs, XXXVI, 171.

Argand, Emile, Nouveau mode d'érosion fluviale, XXXVI, 83.

#### R

Bach, A. Les ferments oxydants et réducteurs et leur rôle dans le processus de la respiration, XXXV, 240, 492. — Perhydridase végétale, XXXVI, 168.

Baragiola, W. I. Etude du jus de raisin et du vin, XXXVI, 371. Basadonna, M. Voir Baume.

Baume, G. Remarques sur le mécanisme de la réaction chimique, XXXVI, 439. — Voir Perrot.

Baume, G. et M. Basadonna. La cémentation par les gaz, XXXVI, 164.

Baume, G. et W. Borowski. Recherches sur quelques systèmes binaires volatils; formation du chlorure de méthyle, XXXV, 496.

Baur, Emile. La combustion du charbon dans la pile voltaïque, XXXV, 397. — La genèse des hydrates de carbone, XXXV, 498.

Beck, K. Le magnétisme de cristaux individuels de fer, XXXVI,

Billeter, O. et M. de Montmollin. La polymérisation de l'éthylène. XXXV, 503.

Birkeland, K. De l'origine des mondes, XXXV, 529.

Birkeland, Richard. Sur les trajectoires d'une particule matérielle électrisée dans un champ magnétique, XXXVI, 197.

Blanc, Henri. Limnées de la faune profonde du lac Léman, XXXV. 187. — Biologie du Dixippus morosus. XXXVI, 388. — Présence de l'Apsilus vorax dans le lac Léman, XXXVI, 389. -Nouvelles dragues et nasses, XXXVI, 581.

Blein, J. Optique géométrique, XXXV, 197. Borowski, W. Voir Baume.

Bosshard, E. et W. Grob. Méthodes analytiques de dosage de l'hydrosulfite, XXXV, 619.

Böttger, H. Physik. XXXV, 90 Boubnoff, N. Voir Briner. Bouvier, M. Voir Pictet, Amé.

Briner, E. Sur la limite de formation des composés dits endothermiques aux températures très élevées, XXXV, 82; XXXVI, 162. — Le rôle des atomes comme facteurs de la vitesse de reaction, XXXVI, 288. - Voir

Briner, E. et N. Boubnoff. Vitesses de réaction dans les gaz comprimės, XXXVI, 171. - Vitesse de décomposition de l'oxyde d'azote,

XXXVI, 376.

Briner E. et A. Kuhne. Sur la transformation subie par le carbure de calcium chauffé, XXXV, 500. Le mécanisme de la formation de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb, XXXVI,

Briquet, J. La carpologie des Capparidacées à fruit vésiculeux, XXXV, 89. — La déhiscence des calices capsulaires chez les Capparidacées, XXXVI, 472. - Carpologie comparée et fenestration siliculaire des Thysanocarpes, XXXVI, 473.

Brun, A. La déshydratation des micas, XXXV, 510. - Polymorphisme de la silice, XXXVI, 160. — L'eau des micas, XXXVI,

168.

Bugnion, Ed. Un diptère parasite chez les termites, XXXV, 184. - Phyllies de Ceylan, XXXVI, 389. — Les yeux des insectes nocturnes, XXXVI, 572.

Bührer. Tremblements de terre locaux dans la plaine du Rhône,

XXXV, 196.

Burmann, James. Du développement des principes actifs de quelques plantes médicinales en 1911, XXXV, 415, 519.

Busch, Hans. Stabilité pratique en électrotechnie, XXXV, 517.

C

Cabrera, B. et E. Moles. La magnétochimie de quelques sels chimiques et la théorie du magnéton, XXXV, 425; XXXVI, 502.

Cailler, C. Les équations du principe de relativité et la géométrie. XXXV, 109. — Analyse de divers travaux, XXXV, 90, 308.

Cardoso, Ettore. Note préliminaire sur la détermination des éléments critiques du méthane, XXXVI, 97.

Carl, J. Une anomalie dans la segmentation de certains Diplopodes, XXXVI, 279.

Cauderay, Jules. L'heure décimale. XXXV. 490.

Chaix, Emile. Observations sur deux petits geysers du Yellowstone Park, XXXV, 86.

Chamie, C. Voir Schidlof.

Chappuis, P. Une nouvelle détermination du point d'ébullition du soufre, XXXV, 386.

Chodat, R. Nouvelles recherches sur les ferments oxydants, XXXV, 140. — Monographies d'algues en culture pure, XXXVI, 477.

Chodat, R. et K. Schweizer, La tyrosinase est aussi une désamidase, XXXV, 140.

Chwolson, O. D. Traité de physique, XXXVI, 87.

Collet, L. W. Voir Mellet.

Collet, Léon-W., R. Mellet et O. Lütschy. Jaugeages de turbines par titration, XXXV, 85.

Collie, John Norman et Herbert Sutton Patterson. De la présence du néon dans l'hydrogène après le passage de la décharge électrique dans ce dernier, XXXV,

Cornu, F. Insectes, XXXVI, 581.

D

Duaime, H. Voir Gautier.

Duboux. Le bilan des acides du vin, XXXVI, 174. — Voir Dutoit.

Dull, M. Voir Ferrario.

Duparc, L. La géologie de la Sysserskaya-Datcha, XXXV, 80.

Duparc, L., R. Sabot et M. Wunder. Quelques minéraux radioactifs de Madagascar, XXXV, 77.

Duparc, L., M. Wunder et A. Schapira. Sur l'action de l'acide chlorhydrique chaud à 5 % sur quelques terres rares après désagrégation avec le carbonate de

sodium, XXXV, 507.

Duparc, L., M. Wunder et C. Schuler. La précipitation quantitative du magnésium, XXXV,

507.

Duparc, L., M. Wunder et V. Thuringer. Sur la séparation du palladium d'avec les métaux du groupe du platine, et sur l'analyse des minerais de platine, XXXV, 506.

Durand, E. et E. Briner. Conditions de formation des acides nitreux et nitrique à partir des oxydes d'azote et de l'eau, XXXV,

502; XXXVI, 160.

Dusserre, C. Influence des sels potassiques sur la resistance des plantes à la gelée, XXXV, 186. - La culture du sol à la dynamite, XXXVI, 78. - Substances phosphorées du fourrage des prairies, XXXVI, 578.

Dutoit, C. Pendule à heure déci-

male, XXXV, 196.

Dutoit, P. Sur une cause d'erreurs dans les analyses par volumétrie physico-chimique, XXXV, 503. L'analyse des vins, XXXVI, 172. — Une orientation de la chimie analytique, XXXVI, 521. — Puits soufflants, XXXVI, 581.

Dutoit, P. et M. Duboux. Le traitement du mildew de la vigne,

XXXVI, 382.

#### $\mathbf{E}$

Einstein, A. Energie au zéro absolu et formules théoriques du rayonnement, XXXV, 402. -Théorie de la gravitation, XXXVI,

Ephraim, F. Mesures de l'énergie des valences accessoires, XXXV,

495.

#### F

Faës, H. Agaricus camerophyllus, XXXVI, 85. - Une vigne d'essais, XXXVI, 386. — Deux especes de champignons, XXXVI,

Faës, H. et F. Porchet. Etude sur la qualité et la production de quelques cépages rouges, XXXVI, 75.

Favre, François. Les Oppelia du Jurassique moyen, XXXV, 83. Fels. G. Voir Ferrario.

Ferrario, E. La réaction de Grignard, XXXV, 501.

Ferrario, E. et M. Dull. La bromuration de l'acétyl-m-crésol, XXXVI, 462.

Ferrario, E. et G. Fels. Dérivés du pyrène, XXXVI, 159.

Ferrario, E. et A. Kassatkine. L'écarlate Ciba G, XXXVI, 164.

Ferrario E. et M. Xiezopolska. Le dérivé organomagnésien du bromo-veratrol, XXXVI, 172.

Fichter, Fr. Sur l'azoture d'aluminium et l'utilisation de l'azote atmosphérique, XXXV, 369. — Abréviation du terme équivalentgramme, XXXVI, 380.

Fichter, Fr. et Rob. Stocker. De l'oxydation électrolytique du to-

luène, XXXVI, 379.

Foëx, G. Le champ moléculaire négatif, XXXV, 409.

Forel, F.-A. Les lacs, XXXVI, 294.Fortrat, R. Phénomène de Zeeman

dans des champs très intenses, XXXV, 403. - Sur une bande de l'azote sensible au champ magnétique, XXXV, 403. Voir Weiss.

Fox, C. Voir Maron. Fürstenberg, L. Voir Reverdin.

Gagnebin, E. Sources boueuses de la plaine de Bière, XXXVI, 575.

Galli-Valerio, B. Squelette d'homme, XXXV, 195. - Différenciation des champignons, XXXV, 196. — Les moustiques en 1912, XXXV, 196. Voir Mercanton.

Gautier, Raoul. Résumé météorologique de l'année 1912 pour Genève et le Grand St-Bernard,

XXXVI, 549.

Gautier, Raoul et Henri Duaime. Observations météorologiques faites aux fortifications de Saint-Maurice pendant l'année 1911, XXXV, 64, 289; XXXVI, 357,

Gerlach, Walther. Des mesures absolues du rayonnement, XXXV,

400. Voir Meyer.

Gockel, A. Mesures du courant électrique passant de l'atmosphère à la terre, XXXV, 199, 311, 396, 416, 520, 620; XXXVI, 88, 188, 294, 484.

Grandmougin, E. Voir Kehrmann, Grand Saint Bernard. Observations météorologiques, XXXV, 105, 205, 325, 421, 525, 625; XXXVI, 93, 193, 299, 397, 489.

Greinacher, H. L'électromètre à vibrations, XXXV, 394.

Grob, W., Voir Bosshard.

Grossmann, M. Théorie de la gra-

vitation, XXXVI, 269.

Guillaume, Edouard. Les équations mécaniques de M. Appel et l'électrodynamique, XXXV, 404. Les étoiles variables et la théorie de Ritz, XXXVI, 272. --Note sur la vitesse de la lumière, XXXVI, 401. — Analyse de divers travaux, XXXVI, 175.

Guye, C. E. Le principe d'une méthode dynamique de mesure instantanée des forces, XXXVI, 270. — Analyse de divers tra-

vaux, XXXV, 517.

Guye, C.-E. et A. Tcherniavsky. La mesure des hauts potentiels par l'emploi d'électromètres sous pression, XXXV, 565.

Guye, Ch.-Eug. et Vassilief. Le frottement intérieur des verres,

XXXV, 382.

### $\mathbf{H}$

Hagenbach, Aug. Résistance électrique des pellicules de savon, XXXV, 329.

Harris, J. Les peuples de l'Afrique centrale, XXXVI, 173.

Hauser, Enrique. L'analyse des gaz combustibles par explosion, XXXVI, 326.

Hausmann, Max. Sur le dégagement d'hydrogène sulfuré dans les matières animales. Contribution à l'étude du groupe SH des albuminoïdes, XXXVI, 374.

Havas, E. Voir Kehrmann.

Heim, Alb. Colorations de l'atmosphère, XXXV, 92, 173.

Hess, C. De la formation des trombes par vagues aériennes, XXXV, 388.

Hochreutiner, B. P. G. Les organes inutiles, à propos d'un nouveau genre de Malvacées, XXXV, 613.

Hoffmænner. Les Nématodes libres du Léman, XXXV, 184.

Horwitz. Variabilité des précipitations en Suisse, XXXV, 194.

#### J

Jaccard, Ernest. Calendrier perpétuel, XXXV, 189. — Procedé de calcul rapide pour l'extraction des racines cubiques, XXXVI, 571.

Joye, Paul. Recherches sur les spectres de réflexion de composés du néodyme, XXXVI, 41, 113. — Spectres de réflexion de quelques composés du praséodyme, XXXVI, 431.

#### K

Kamerling Onnes. Voir Perrier. Karrer, P. Matières colorantes azoïques renfermant de l'arsenic, XXXV, 93.

Kassatkine, A. Voir Ferrario.

Kaufmann, A. Recherches sur les alcaloïdes des quinquinas, XXXV, 492.

Kehrmann, F. et E. Havas, La phénazine, XXXV, 309.

Kehrmann, F., E. Havas et E. Grandmougin. Les bases colorées des matières colorantes quinoneimidiques, XXXVI, 294.

Kehrmann F., Nossenko et Ringer. Les dérivés nitrés de la thiodiphénylamine, XXXV, 493.

Kænigsberger, Joh. L'effet de Hall, XXXV, 392. Köhler, S. Voir Reich.

Kowalski, J. de. Influence de la température sur la phosphorescence, XXXV, 402.

Kreitmann, L. Voir Rilliet. Kuhlmann, J. Isolateurs à haute tension, XXXV, 405.

Kuhne, A. Voir Briner. Küng, A. La bétonicine et la turicine et leur synthèse, XXXV, 499.

Kunz, J. Détermination théorique

de la variation de la masse de l'électron en fonction de la vitesse, XXXV, 28.

Kym, O. et L. Ratner. Des α-hydroxyl- et α-méthylbenzimidazols,

XXXV, 198.

### Ь

Laue, M. Le principe de la relativité, XXXV, 308. — Interférences des rayons Röntgen produites par les réseaux cristallins, XXXV, 391.

Lehmann, O. Détermination des forces moléculaires dans les cristaux liquides par variation de

structure, XXXV.

Linder. Chrysomyza demandata F., XXXV, 186. - Voyage scientifique aux Bermudes, XXXVI, 387.

Loisel, J. Les orages, application des ondes hertziennes a leur observation. XXXV, 308.

Lote René. Les origines mystiques de la science « allemande », XXXVI, 177.

Luc, A. de. Voir Reverdin.

Lugeon, Maurice. Les sources thermales de Loèche - les - bains, XXXV, 190. — Etude géologique sur le projet de barrage du Haut-Rhône français à Génissiat près Bellegarde, XXXV, 190. -Charriages anté dévoniens des Alpes, XXXV, 190. veau mode d'érosion fluviale, XXXVI, 81.

Lugeon, M. et E. Jérémie. Présence de handes calcaires dans la partie suisse du massif des Aignilles rouges, XXXVI, 479. Lütschy, O. Voir Collet. - Voir

Mellet.

#### M

Maillefer, A Nutation et tropisme, XXXVI. 184. — Démonstration d'un appareil de Galten, XXXVI, 390.

Malinowski, S. Voir Pictet Amé. Manevitch, B. Voir Pictet Amé.

Maron, D. et C. Fox. Influence exercée par les groupes CO et NO2 sur la mobilité des atomes de chlore chez les composés aromatiques, XXXVI, 163.

Maurer, Jules. L'influence des Alpes sur la marche séculaire des: éléments du magnétisme terrestre, XXXVI, 5.

Meldola. Voir Reverdin.

Melik Agamirian, H. Voir Reich.

Mellet, R. L'acide 6-sulfo-β-naphtol-azo-m-oxybenzoïque comme indicateur. XXXV, 504. - Voir Collet.

Mellet, R., L. W. Collet et O. Lütschy. Jaugeages par voie chi-

migne, XXXVI, 81.

Mercanton, Paul. Ebranlements mécaniques et résidu diélectrique, XXXV, 48. - Variations récentes des glaciers du Groënland, XXXVI, 76. - Anomalie du mois de janvier 1913, XXXVI, 85. - Les troubles atmospherigues en 1912, XXXVI, 384. -Variations des glaciers, XXXVI, 387. - La constitution de l'atmosphère terrestre d'après les plus récents documents parus, XXXVI, 481. - Expedition suisse au Groënland, XXXI, 576. Voir Muret.

Mercanton, P. et Galli-Valerio. La biologie des moustiques au Groënland et classification de quelques parasites, XXXV, 189.

Meyer, Edgar et Walther Gerlach. L'émission photo-électrique d'électrons par des particules métalliques ultra - microscopiques, XXXV, 398. Moles, E. Voir Cabrera.

Montandon, G. Tendances actuelles de l'ethnographie à propos des armes de l'Afrique, XXXVI, 583.

Montmollin, M. de. Voir Billeter.

Moreillon. Variété de chêne à longs pedoncules, XXXV, 194. - Melampsorella caryophyllacearum sur l'Abies Pinsapo, XXXV, 195.

Muret, E. et P.-L. Mercanton. Les variations périodiques des glaciers des Alpes suisses, XXXVI,

Murisier, P. L'influence de la lu-

mière et de la chaleur sur la pigmentation cutanée des poissons, XXXVI, 72.

sons, XXXVI, 72. Murzynowska, J. Voir Schidlof.

#### N

Nicati, Auguste. Intoxication par les champignons, XXXV, 192. Nossenko. Voir Kehrmann.

#### 0

Observatoire de Genève. Observations météorologiques, XXXV, 101, 201, 321, 417, 521, 621; XXXVI, 89, 489, 295, 393, 485. — Observations météorologiques faites aux fortifications de St-Maurice, XXXV, 606; XXXVI, 61, 93, 258.

Ollivier, H. Cours de physique générale, T. II. Thermodynamique et étude de l'énergie rayonnante,

XXXV, 517.

#### P

Parchet, L. Voir Pelet.

Paschen, F. Le triplet de série 3947,5 U. A. de l'oxygène, XXXV, 403.

Paschoud. L'astronome vaudois Loys de Cheseaux, XXXVI, 80.

Pelet et L. Parchet. Composition des précipités formés par le silicate de sodium avec différents sels métalliques, XXXVI, 173.

Penard, E. Un infusoire du genre Cothurnia, XXXVI, 276.

Perrier, Albert. Théorèmes sur la dépendance de l'aimantation rémanente et de la température, XXXV, 360, 408. — Un procèdé pour rendre la température homogène dans les fours électriques, XXXVI, 270.

Perrier, Albert et H. Kamerling Onnes. Sur l'aimantation des mélanges d'oxygène et d'azote liquéfiés et l'influence de la distance des molécules sur la susceptibilité paramagnétique,

XXXVI, 268.

Perrin, Jean. Observations sur les lames minces, XXXV, 384.

Perriraz, J. Documents intéressant l'histoire romaine de la région de Vevey, XXXV, 188. — Observations sur la végétation en 1912 à Vevey et ses environs, XXXVI, 84. — Le Sempervivum arachnoïdeum, XXXVI, 582. — Trèfles à folioles multiples, XXXVI, 585.

Perrot, F.-L. et G. Baume.
Du poids atomique du chlore,
XXXV, 232.

Philippe, E. De la sublimation quantitative, XXXVI, 373.

Piccard, Auguste. Le coefficient d'aimantation de l'eau et de l'oxygène, XXXV, 209, 340, 458. — Les coefficients d'aimantation de l'oxygène et de l'oxyde azoteux, XXXV, 409. — Perfectionnements de la technique calorimétrique, XXXVI, 265.

Piccard, Jean. Les colorants du triphénylméthane, XXXVI, 370. —Des couleurs de second ordre et des sels holo- et méri-quinoïdiques, XXXVI, 391, 392.

Pictet, Amé. La reproduction synthétique du caoutchouc, XXXVI,

166.

Pictet, Amé et M. Bouvier. Sur la distillation de la houille dans le vide, XXXVI, 374.

Pictet, Amé et S. Malinowski. Essais de synthèse de la corydaline, XXXVI, 170.

Pictet, Amé et B. Manevitch. Une naphto - isoquinaldine, XXXV, 40.

Pictet, Arnold. L'hibernation des Lépidoptères, XXXV, 301.

Pietet. Raoul. Nouveau procéde pour la séparation de l'azote et de l'oxygène purs, XXXV, 304.

Planck, Max. Lecons de thermodynamique, XXXVI, 475. — Le théorème de Nernst et l'hypothèse des quanta, XXXVI, 476.

Pohl, Rob. La physique des rayons Röntgen, XXXV, 197.

Porchet, F. Sur le degré de maturité du raisin, XXXV, 186. — Voir Faës.

Porchet, F. et P. Tonduz. Moûts vaudois, XXXVI, 77.

Prevost et Isaac Reverdin, Recher

ches sur les brûlures produites par les courants électriques industriels, XXXV, 75.

#### R

Ramsay, William. Sur la présence de l'hérium dans les vieux tubes a rayons X, XXXV, 516.

Ratner, L. Voir Kym.

Ratnowsky, S. Preuve expérimentale de l'existence de dipôles électriques dans les diélectriques liquides, XXXV, 397.

Reich, S. et S. Köhler. Acide m-nitro-phénylpropiolique, XXXVI,

169.

Reich S. et H. Melik. Agamirian, acide azoxy-phénylpropionique,

XXXVI, 160.

Renker. Propriétés magnétiques des ferronickels et des ferrocobalts, XXXV, 410. - L'aimantation initiale du fer et de la magnétite en fonction de la température, XXXV, 412.

Reverdin, Frédéric. Une réaction photochimique, XXXVI. 59. -La trinitro-p-anisidine, XXXVI,

166.

Reverdin, Frédéric et Ludw. Fürstenberg. Sur les dérives nitrés de la p-phénetidine, XXXV, 594; XXXVI, 165.

Reverdin, F. et de Luc. La méta-anisidine, XXXVI, 369.

Reverdin, F. et Meldola. Dérivés des anisidines, XXXVI, 368. — Constitution des trinitro-p-aminophénols et des trinitro-p-anisidines, XXXVI, 443.

Reverdin, F. et Karl Widmer. Les dérivés nitrés de la m-anisidine,

XXXVI, 369.

Reverdin, Isaac. Voir Prevost.

Riecke, Edouard. La pyroélectricité et la piézoélectricité, XXXVI, 101, 216, 305, 405.

Righi, Augusto. Nouvelles expériences de rotation ionomagnétique, XXXV, 91; XXXVI, 86. La séparation magnétique des ions émis par les étincelles dans un gaz raréfié, XXXV, 618. -Nouvelles expériences sur l'anode virtuelle dans les tubes à rayons magnétiques, XXXVI, 586.

Rilliet, A. et L. Kreitmann. 6-Amino-pipéronal, XXXVI, 168.

Ringer. Voir Kehrmann.

Rive, de la. — Note sur la force de Laplace ou force de Biot et Savart, XXXVI, 519.

Rollier, Louis, Quelques ammonoïdes jurassiques et leur dimor-

phisme sexuel, XXXV, 263. Rosselet, A. Ionisation de l'atmosphère et radiation solaire, XXXVI, 73.

Paul. Les Rudhardt, isolants. XXXV, 618.

Rupe, H. L'acétylènure de cuivre. XXXV, 497.

#### S

Sainte-Laguë, A. Notions de ma-thématiques, XXXV, 90.

Sabot, R. Voir Duparc.

Sarasin, Ed. et Th. Tommasina. Constatation d'un phénomène semblable à l'effet Volta, à l'aide de la radioactivité induite. XXXVI, 275, 284. — Contribution à l'étude de l'effet Volta, à l'aide de l'émanation radioactive, XXXVI. 476.

Schaer, Emile. Un nouvean genre de spectroscope, XXXV, 489.

Schapira, A. Voir Duparc.

Schär, E. A propos du Lignum nephriticum, XXXVI, 378.

Scheuer, Otto. Détermination des poids atomiques de l'argent, du soufre et du chlore, XXXVI, 381.

Schidlof, A. et J. Murzynowska. Application de la loi de Stokes à la chute de très petites gouttes et à la détermination de la charge de l'électron, XXXV. 299.

Schidlof, A. et C. Chamié. Influence de la rapidité des variations du champ magnétisant sur l'hystérésis alternative, XXXVI, 13.

Schuler, G. Voir Duparc.

Schweizer, K. Voir Chodat. Senepa, Pietro. Sur les forces

thermomagnétiques des métaux, XXXV, 57.

Somigliana, C. et F. Vercelli, Prévision mathématique de la température des grands tunnels alpins, XXXV, 518.

Stefanski, Witold. La faune des Nématodes libus du canton de Genève, XXXV, 304.

Steinmann, E. Analyse de divers travaux, XXXV, 90.

Stern, O. Sur la chaleur spécifique de l'hydrogène aux basses températures, XXXV, 402. Stocker, Rob. Voir Fichter.

Störmer, Carl. Sur le mouvement de corpuscules électriques dans le champ d'un aimant élémentaire et la forme de leur trajectoire à leur arrivée à l'aimant, XXXV. 483.

Studer, Th. La cunicella verrucosa (Poll), XXXVI, 458.

Sutton Patterson, Herbert. Voir Collie.

#### $\mathbf{T}$

Tcherniavsky, A. Voir Guye, C.-E. Terrisse. E. Séparation des crésols du goudron, XXXVI, 165.

Thuringer. Voir Duparc.

Thomson, J.-J. Apparition de l'hélium et du néon dans les tubes

à vide, XXXV, 413. Tommasina, Th. La vitesse de la lumière et la constante de gravitation ne peuvent pas être des constantes absolues, XXXV, 507. – L'émission d'hélium par les électrodes dans les tubes à vide, XXXV, 512. - M. Brilloin et le principe de relativité, XXXV. 614. - Max Abraham et le champ gravitationnel, XXXVI, 68. — Le mouvement absolu, le repos apparent et la relativité des vitesses et des trajectoires, XXXVI, 276. - Pierre Prevost et la théorie corpusculaire gravifique de Le Sage, XXXVI, 280. - Analyse de divers travaux, XXXV, 91, 92, 413, 618; XXXVI, 86, 177. Voir Sarasin. Tonduz, P. Voir Porchet. Turrettini, F. Voir Wolfer.

V

Vassilief. Voir Guye, C.-E.

Vaucher, Alph. Théorie mathématique de l'échelle musicale, XXXVI, 439, 239, 334.

Vercelli, F. Voir Somigliana.

Vernet, Camille, Les azométhines et les colorants azoïques, XXXV, 148.

#### $\mathbf{w}$

Weiss, Pierre. L'état actuel de la question du magnéton, XXXV, 406.

Weiss, Pierre et R. Fortrat. Le spectrographe à prisme de l'Ecole polytechnique de Zurich, XXXV, 5.

Weisse, G. von. La phénolase, XXXVI, 479.

Wilczek, E. Empoisonnement par les champignons, XXXV, 187. La végétation de Vevey et ses 1912, XXXVI, environs en 85. – Sisymbrium Sophia, L. XXXVI, 385.

Widmer, Karl. Voir Reverdin.

Wolfer, A. et F. Turrettini. Un nouveau réfracteur double de 340 millimètres de l'Observa-toire fédéral, XXXV, 403.

Wunder, M. Voir Duparc.

#### X

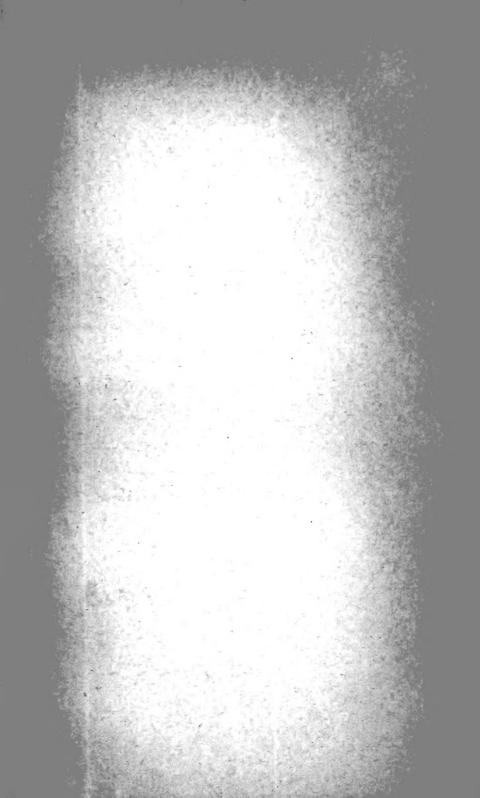
Xiezopolska, M. Voir Ferrario.

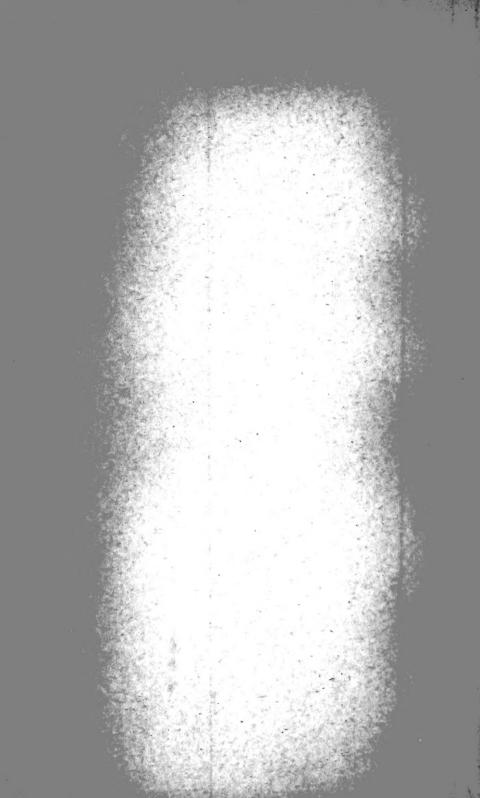
#### Y

Yung, Emile, La cécité des Gastéropodes pulmonés, XXXV, 77.

#### $\mathbf{z}$

Zickendraht, H. Réceptions radiotélegraphiques avec différents aériens, XXXVI, 266.





New York Botanical Garden Library
3 5185 00274 1039

